

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年3月20日 (20.03.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/022906 A1

(51) 国際特許分類: C08G 65/332, C08F 20/28, 290/06,
299/02, C09D 4/00, 127/12, C07C 69/653

摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 清水 哲男 (SHIMIZU, Tetsuo) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/09215

(22) 国際出願日: 2002年9月10日 (10.09.2002)

(74) 代理人: 朝日奈 宗太, 外 (ASAHI, Sohta et al.); 〒540-0012 大阪府 大阪市中央区 谷町二丁目 2 番 2 2 号 NSビル Osaka (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): JP, KR, US.

(30) 優先権データ:
特願2001-274831 2001年9月11日 (11.09.2001) JP

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府 大阪市北区 中崎西二丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル Osaka (JP).

規則4.17に規定する申立て:

— すべての指定国のための不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則4.17(v))

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 荒木 孝之 (ARAKI, Takayuki) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 大橋 美保子 (OHASHI, Mihoko) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府 摂津市 西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP). 田中 義人 (TANAKA, Yoshito) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府

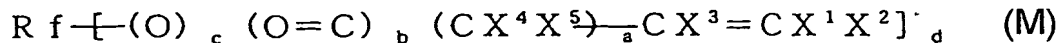
添付公開書類:

— 国際調査報告書
— 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLUORINATED UNSATURATED COMPOUNDS, FLUOROPOLYMERS, AND CURABLE COMPOSITIONS CONTAINING BOTH

(54) 発明の名称: 含フッ素不飽和化合物、含フッ素重合体、およびそれらを用いた硬化性組成物



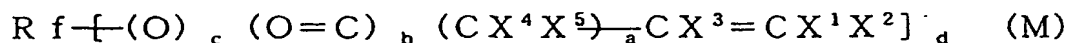
(57) Abstract: The invention provides fluorinated unsaturated compounds which can realize high-hardness films by photopolymerization (photocuring); photopolymerizable compositions containing the same; antireflection coatings which are improved in anti-reflection effect, mar resistance, and wear resistance while keeping the stainproofing performance; and antireflection articles covered with such coatings, the fluorinated unsaturated compounds being represented by the general formula (M); wherein X^1 and X^2 may be the same or different and are each H or F; X^3 is H, F, CH_3 , or CF_3 ; X^4 and X^5 may be the same or different and are each H, F, or CF_3 ; a, b, and c may be the same or different and are each 0 or 1; d is an integer of 1 to 4; and Rf is a fluorinated alkyl group having 18 to 200 carbon atoms and ether linkages, which is characterized by containing six or more repeating units represented by the general formula (1): (wherein X^6 is F or H).

[続葉有]



(57) 要約:

光重合（光硬化）によって被膜に高硬度化を実現することができる含フッ素不飽和化合物、それを含む光重合性組成物、さらに防汚性能を維持しながら、反射防止効果が付与および耐擦傷性・耐摩耗性が改善された反射防止膜とそのような反射防止膜が被覆された反射防止物品を提供する。該含フッ素不飽和化合物は、一般式（M）：



（式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なり、HまたはF； X^3 はH、F、 CH_3 または CF_3 ； X^4 および X^5 は同じかまたは異なり、H、F、または CF_3 ；a、b、及びcは同じかまたは異なり0または1；dは1～4の整数；Rfは炭素数18～200のエーテル結合を含む含フッ素アルキル基）であって、Rf基中に式（1）：



（式中、 X^6 はFまたはH）で示される繰り返し単位を6個以上有することを特徴とする。

明 細 書

含フッ素不飽和化合物、含フッ素重合体、
およびそれらを用いた硬化性組成物

技術分野

本発明は長鎖の含フッ素ポリエーテル鎖を有する新規な含フッ素不飽和化合物、側鎖に長鎖の含フッ素ポリエーテル鎖を有する新規な含フッ素重合体に関し、更に、新規な含フッ素不飽和化合物と活性エネルギー線硬化開始剤からなる光重合性組成物に関する。

背景技術

現在のマルチメディアの発達に伴ない、各種の表示機器において、その視野性（斜めから見たときの映り込みが少ない性質。「視認性」ともいう）の向上がますます重要となっており、大型表示装置においても、より見易くすることが求められており、この特性が技術課題となっている。

表示装置の視認性を向上させるためには、低屈折率の材料から構成される反射防止膜を表示装置の基板に被覆することが行なわれている。

また、屋外で使用することの多い携帯端末の表示機器では、加えて撥水性、指紋や皮脂などの油成分に対する防汚性能を付与することが求められている。

従来、反射防止膜を形成する方法としては、たとえばフッ素化合物の薄膜を蒸着法により形成する方法が知られている。しかしながら蒸着法では大画面の基板に対して被膜を形成することが困難で、しかも真空装置を必要とするためにコスト高になってしまう。

こうした事情から、低屈折率の含フッ素重合体を有機溶媒に溶解した液

状組成物を調製し、これを基材の表面に塗布することによって反射防止膜を形成する方法（たとえば、特開平6-115023号公報など）、低屈折率の含フッ素重合体に加えて、光硬化可能なアクリル系単量体、たとえば含フッ素アクリル単量体（フルオロアルキル基を有する）、含フッ素多官能アクリル化合物（フルオロアルキル基を有する）を混合した組成物を塗布後、アクリル系単量体を光硬化する方法（特開平7-126552号、特開平7-188588号、特開平8-48935号各公報など）、含フッ素重合体の側鎖に光反応性（重合性）の官能基を導入したものをアクリル単量体や多官能アクリル化合物と混合したものを塗布し光硬化する方法（特許第2527186号明細書、特許第2543903号明細書）などが提案されている。

しかしこれらに記載の材料から得られる被膜（光硬化膜など）は防汚性能が不十分で、例えば、撥水性の良好なものが得られても指紋や皮脂などの油成分に対する防汚性能が低い問題がある。

また、撥水性を付与できる化合物としては、上記例示のフルオロアルキル基を有する含フッ素アクリル、パーフルオロポリエーテル鎖を有するアクリレート（Polymer 42(2001)2299-2305、特開平10-287719号公報）などが提案されているが、これらの化合物からなる被膜は撥水性の良好なものが得られても指紋や皮脂などの油成分に対する防汚性が不十分である。

また、 $F-(CF_2CF_2CF_2O)_n-$ のパーフルオロポリエーテル鎖を有するシラン化合物（WO 97/07155）は防汚性自体は得られても、樹脂製の基材への密着性がないこと、他のアクリル系化合物との光重合性がないこと等のため被膜中に含めても、脱落し易く耐久性が不十分となる。

本発明は低屈折率を維持しながら、光硬化によって被膜に高硬度化を実

現し、なおかつ上記防汚性能を付与できる光重合性組成物を提供することにある。

さらに、反射防止効果、耐擦傷性、耐摩耗性を維持しながら、防汚性が改善された反射防止膜、およびそのような反射防止膜が被覆された反射防止物品を提供することを目的とする。

また、これらの含フッ素ポリエーテル鎖を有する化合物は他のアクリル系の化合物(硬化剤など)と組み合わせての使用や光重合(または光硬化)性を利用した例示、低屈折率の化合物と組み合わせて反射防止用材料としての利用については、記載されていない。

本発明は防汚性を維持しながら、光重合(光硬化)によって被膜に高硬度化を実現することを目的とし、そのための含フッ素不飽和化合物、それを含む光重合性組成物を提供することにある。

さらに、防汚性能を維持しながら、反射防止効果が付与および耐擦傷性・耐摩耗性が改善された反射防止膜とそのような反射防止膜が被覆された反射防止物品を提供することを目的とする。

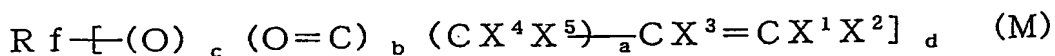
本発明者らは、かかる目的を達成すべく鋭意研究を行った結果、炭素－炭素二重結合と特定のポリエーテル構造を有する新規な含フッ素化合物を見出し、これらを用いると低屈折率性や硬さを低下させずに防汚性能を付与できることを見出した。

またさらに、特定の含フッ素化合物を含む組成物の光重合(光効果)物が低反射と高硬度、防汚性を兼ね備えた反射防止膜として有用であることを見出した。

かかる知見に基づき、本発明者らは以下の本発明を完成するに至った。

発明の開示

本発明は一般式(M)：



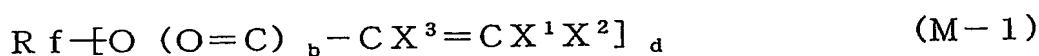
(式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なり、HまたはF； X^3 はH、F、 CH_3 または CF_3 ； X^4 および X^5 は同じかまたは異なり、H、F、または CF_3 ；a、b、及びcは同じかまたは異なり0または1；dは1～4の整数；Rfは炭素数18～200のエーテル結合を含む含フッ素アルキル基)であって、

Rf基中に式(1)：



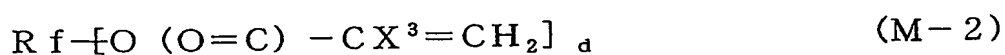
(式中、 X^6 はFまたはH)で示される繰り返し単位を6個以上有することを特徴とする含フッ素不飽和化合物(請求の範囲第1項)に関する。

また、上記の式(M)が一般式(M-1)：



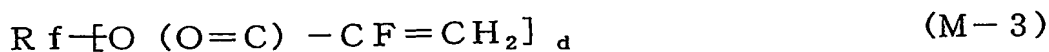
(式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、Rf、b、及びdは式(M)と同じ)であることが好ましい(請求の範囲第2項)。

また、上記の式(M-1)が一般式(M-2)：



(式中、 X^3 およびRf、dは式(M)と同じ)であることが好ましい(請求の範囲第3項)。

さらに、上記の式(M-2)が一般式(M-3)：



(式中、Rf、dは式(M)と同じ)であることが好ましい(請求の範囲第4項)。

上記の式(M)、(M-1)、(M-2)および(M-3)において、

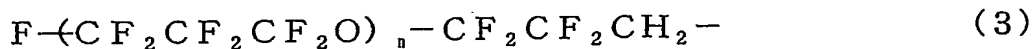
Rf基の末端に式(2)：



(式中、nは6～66の整数)で示されるパーフルオロアルキル基を有す

ることが好ましい（請求の範囲第5項）。

また、上記の式（M）、（M-1）、（M-2）および（M-3）において、R^f基が式（3）：



（式中、nは6～66の整数）で示されるパーフルオロアルキル基およびdが1であることが好ましい（請求の範囲第6項）。

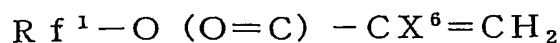
また、本発明は式（4）：



（式中、構造単位Mは請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の含フッ素不飽和化合物においてdが1である含フッ素単量体に由来する構造単位、構造単位Aは構造単位Mを構成する含フッ素単量体と共重合可能な単量体に由来する構造単位である。）で示され、構造単位Mを0.01～100モル%および単位構造Aを0～99.99モル%含み、平均重合度が5～10000の含フッ素重合体（請求の範囲第7項）に関する。

また、本発明の含フッ素重合体において、構造単位Mが請求の範囲第3項～第6項のいずれかに記載の含フッ素不飽和化合物においてdが1である含フッ素単量体に由来する構造単位であることが好ましい（請求の範囲第8項）。

また、本発明の含フッ素重合体において、構造単位Aが式（A）：



（式中、X⁶はH、F、CH₃およびCF₃から選ばれるもの、R^fは炭素数2～20のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基）で示される単量体由来の構造単位であって、構造単位Mを0.01～99モル%および単位構造Aを1～99.99モル%含むことが好ましい（請求の範囲第9項）。

また、本発明は（a）請求の範囲第1項～第6項記載の少なくとも1種

の含フッ素不飽和化合物、および

(b) 活性エネルギー線開始剤

からなる光重合性組成物（請求の範囲第10項）に関する。

さらに、本発明は（a）請求の範囲第1項～第6項記載の少なくとも1種の含フッ素不飽和化合物、

(b) 活性エネルギー線開始剤、および

(c) 硬化剤

からなる光重合性組成物（請求の範囲第11項）に関する。

上記の硬化剤を含む光重合成組成物において、（a）請求の範囲第1項～第6項記載の少なくとも1種の含フッ素不飽和化合物が、含フッ素アクリレート化合物、含フッ素メタクリレート化合物および含フッ素 α -フルオロアクリレート化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい（請求の範囲第12項）。

さらに、前記の光重合成組成物において、硬化剤（c）が、エーテル結合を有していても良い含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有していても良い含フッ素アルキレン基を有する多価アルコールの2個以上のヒドロキシル基をアクリレート基に置き換えた多官能アクリレート、エーテル結合を有していても良い含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有していても良い含フッ素アルキレン基を有する多価アルコールの2個以上のヒドロキシル基をメタアクリレート基に置き換えた多官能メタアクリレートおよびエーテル結合を有していても良い含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有していても良い含フッ素アルキレン基を有する多価アルコールの2個以上のヒドロキシル基を α -フルオロアクリレート基に置き換えた多官能 α -フルオロアクリレートよりなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい（請求の範囲第13項）。

また、本発明は請求の範囲第10項～第13項のいずれかに記載の光重

合性組成物を光硬化してえられる硬化物（請求の範囲第14項）に関する。

また、本発明は（a）請求の範囲第1項～第6項記載の少なくとも1種の含フッ素不飽和化合物、

（b）活性エネルギー線硬化開始剤、および

（d）溶剤

からなるコーティング用組成物（請求の範囲第15項）に関する。

さらに、本発明は（a）請求の範囲第1項～第6項記載の少なくとも1種の含フッ素不飽和化合物、

（b）活性エネルギー線硬化開始剤、

（c）硬化剤および

（d）溶剤

からなるコーティング用組成物（請求の範囲第16項）にも関する。

上記の硬化剤を含むコーティング用組成物において、（a）請求の範囲第1項～第6項記載の少なくとも1種の含フッ素不飽和化合物が、含フッ素アクリレート化合物、含フッ素メタクリレート化合物および含フッ素 α -フルオロアクリレート化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい（請求の範囲第17項）。

さらに、前記のコーティング用組成物において、硬化剤（c）が、エーテル結合を有していても良い含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有していても良い含フッ素アルキレン基を有する多価アルコールの2個以上のヒドロキシル基をアクリレート基に置き換えた多官能アクリレート、エーテル結合を有していても良い含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有していても良い含フッ素アルキレン基を有する多価アルコールの2個以上のヒドロキシル基をメタアクリレート基に置き換えた多官能メタアクリレートおよびエーテル結合を有していても良い含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有していても良い含フッ素アルキレン基を有する多価アル

コールの2個以上のヒドロキシル基を α -フルオロアクリレート基に置き換えた多官能 α -フルオロアクリレートよりなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい（請求の範囲第18項）。

また、本発明は請求の範囲第15項～第18項記載のコーティング用組成物を塗布して形成される被膜を光硬化して得られる硬化被膜（請求の範囲第19項）に関する。

また、本発明は前記の硬化被膜を基材（e）上に被覆してなる積層体（請求の範囲第20項）に関する。

前記の積層体において、基材（e）の材質が、アクリル系樹脂、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィン、トリアセチルセルロースおよびガラスよりなる群から選ばれた1種であることが好ましい（請求の範囲第21項）。

また本発明は、前記請求の範囲第20項または21項記載の積層体を用いてなる反射防止物品（請求の範囲第22項）にも関する。

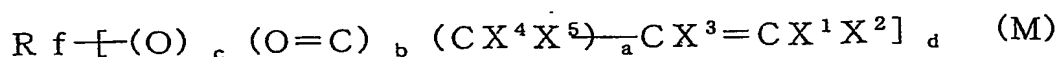
図面の簡単な説明

図1は、気体透過量の測定に使用した加圧式ガス透過測定機の概略ブロック図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の第1は含フッ素ポリエーテル鎖を有する新規な含フッ素不飽和化合物に関する。

本発明の含フッ素不飽和化合物は一般式（M）：



（式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なり、HまたはF； X^3 はH、F、 CH_3 または CF_3 ； X^4 および X^5 は同じかまたは異なり、H、F、また

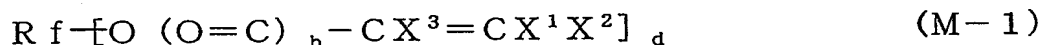
は CF_3 ； a 、 b 、及び c は同じかまたは異なり0または1； d は1～4の整数； Rf は炭素数18～200のエーテル結合を含む含フッ素アルキル基）であって、 Rf 基中に式（1）：



（式中、 X^6 はFまたはH）で示される繰り返し単位を6個以上有することを特徴とする含フッ素不飽和化合物である。これら長鎖の含フッ素ポリエーテルを含むことにより、重合体や硬化物に低屈折率性と防汚性および気体透過性を与えることができる。特に指紋や皮脂などの油成分に対する防汚性が付与できる点で好ましい。

つまり、一般式（M）の含フッ素不飽和化合物は、重合性のエチレン性炭素—炭素二重結合と式（1）の含フッ素ポリエーテル構造を含む化合物であって、炭素—炭素二重結合は少なくとも1つ以上、4個まで含んで良く、 Rf 基の末端に結合していても鎖中の途中に結合していても良い。

一般式（M）の含フッ素不飽和化合物は詳しくは、式（M-1）：



（式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 Rf 、 b 及び d は式（M）と同じ）

で示される含フッ素化合物である。

これらは、反応性、重合性が良好で、アクリル系単量体、含フッ素エチレン性単量体などとの共重合性が良好な点で好ましい。

一般式（M）の含フッ素不飽和化合物はさらに詳しくは、式（M-2）

:

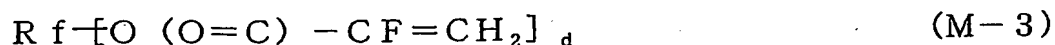


（式中、 X^3 および Rf 、 d は式（M）と同じ）

で示される含フッ素化合物であり、これはアクリル系の炭素—炭素二重結合を有するもので、光重合性組成物に使用して、それ自体単独重合性、アクリル系単量体、多官能アクリル化合物との共重合性が良好な点で好まし

い。

特に、式 (M-2) の含フッ素化合物のなかでも式 (M-3) :



(式中、Rf、dは式 (M) と同じ) で示される含フッ素不飽和化合物がさらに重合 (硬化) 反応性が特に高く効率よく硬化物を得ることができる点で好ましい。また、得られる重合体 (硬化物) の屈折率を低くできる点で好ましい。またさらに重合体が酸素などの気体透過性に優れる点でも好ましい。

その他、式 (M) の含フッ素化合物は式 (M-4) :



(式中、Rf、dは式 (M) と同じ)

で示される含フッ素不飽和化合物が、含フッ素エチレン性単量体との共重合性が良好で、得られる重合体の透明性が特に高く、屈折率を低くできる点で好ましく、またさらに酸素などの気体透過性に優れる点でも好ましい。

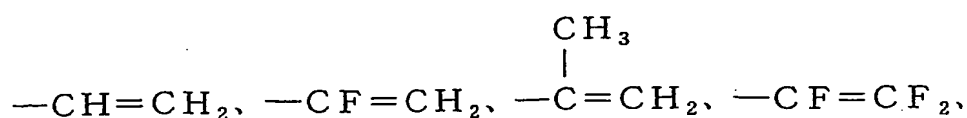
また、さらに式 (M-5) :

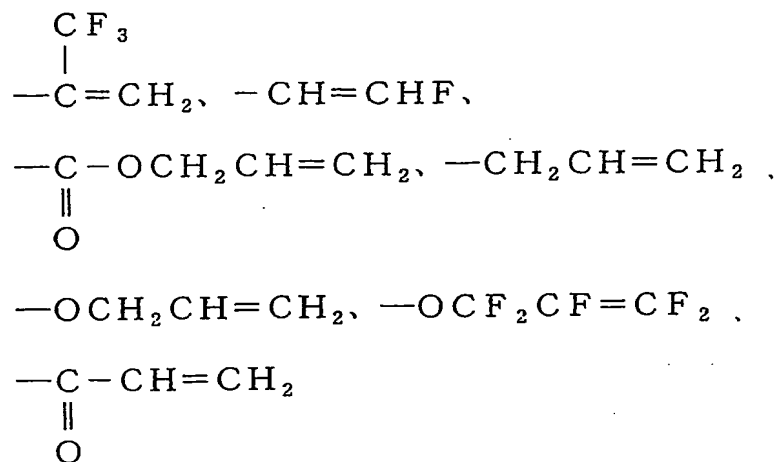


(式中、Rf、dは式 (M) と同じ)

で示される含フッ素不飽和化合物が、それ自体の単独重合性や、含フッ素エチレン性単量体との共重合性が良好で、得られる重合体の透明性が高く、屈折率を低くできる点で好ましい。またさらに酸素などの気体透過性に優れる点でも好ましい。

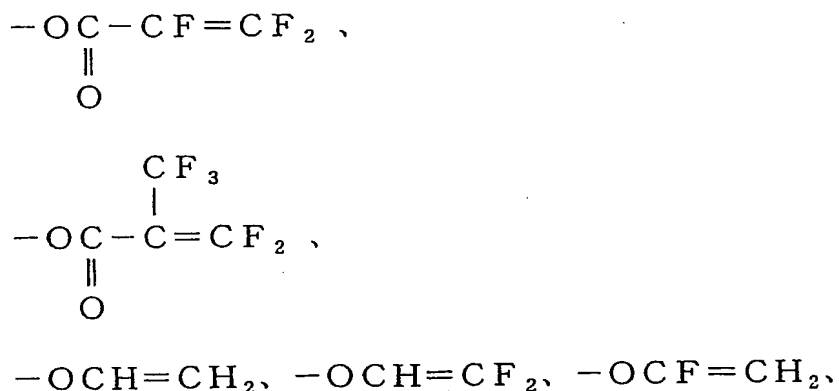
前述以外に本発明の式 (M) の含フッ素不飽和化合物に含まれるエチレン性の炭素-炭素二重結合の好ましい具体例としては、





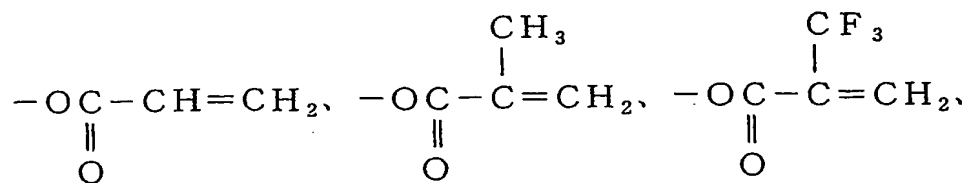
などがあげられる。

式(M-1)の含フッ素不飽和化合物に含まれるエチレン性の炭素-炭素二重結合の好ましい具体例としては、



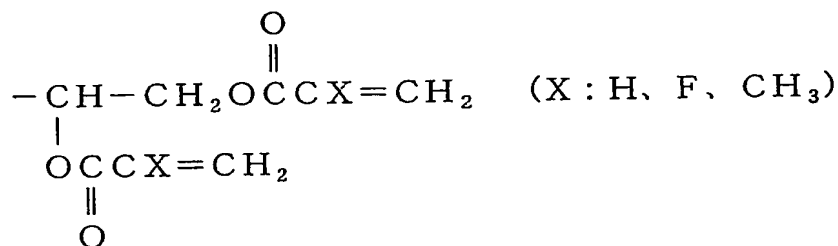
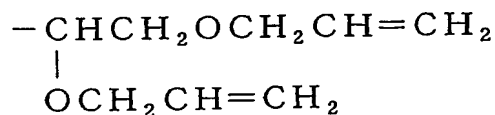
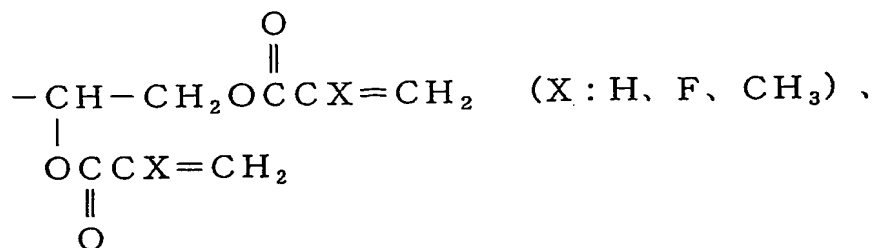
などがあげられる。

式(M-2)の含フッ素不飽和化合物に含まれるエチレン性の炭素-炭素二重結合の好ましい具体例としては、



などがあげられる。

また、炭素－炭素二重結合を2個以上含有する含フッ素化合物の場合、



などの構造を有する含フッ素不飽和化合物が具体的に好ましくあげられる。

これらのなかでも、 $-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CF}=\text{CH}_2$ の構造を有するものが屈折率を低くでき、さらに重合（硬化）反応性が特に高く効率よく硬化物を得ることができる点で好ましい。

本発明の含フッ素不飽和化合物においてR f基は、鎖中に式（1）：



（式中、 X^6 はFまたはH）で示される含フッ素エーテル鎖の繰り返し単位を6個以上必須成分として有することを特徴とし、炭素数18～200の含フッ素有機基である。

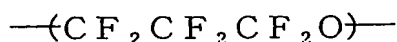
式（1）の含フッ素ポリエーテル鎖は繰り返し単位で6個以上R f中に含んでいることが重要であり、それによって防汚性を付与できる。

またさらに詳しくは、後述する具体的な含フッ素重合体の構造単位、光重合性組成物およびコーティング用組成物として使用する際に、含フッ素

ポリエーテル鎖の繰り返し単位が6個以上のものを含んでいる混合物でもよいが、混合物の形で使用する場合、前記繰り返し単位が6個未満の含フッ素不飽和化合物と6個以上の含フッ素不飽和化合物との分布においてポリエーテル鎖の繰り返し単位が6個以上の含フッ素不飽和化合物の存在比率が最も高い混合物とするのが好ましい。

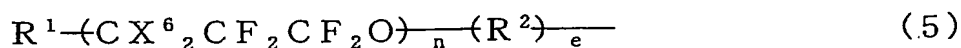
式(1)の含フッ素ポリエーテル鎖は6.5～8個、さらには10個以上、また18～22個、より好ましくは20個以上の繰り返し単位を有することが好ましく、それによって、撥水性だけでなく、防汚性、特に油成分を含む汚れに対する除去性を改善できる点で好ましい。また、気体透過性もより一層効果的に付与できる点で好ましい。また、含フッ素ポリエーテル鎖はR^f基の末端にあっても、鎖中の途中に存在していても良い。

さらに式(1)の含フッ素ポリエーテル鎖は、



のパーフルオロポリエーテルであることが防汚性能、透明性と低屈折性と気体透過性の面でより好ましい。

R^f基は具体的には、式(5)：

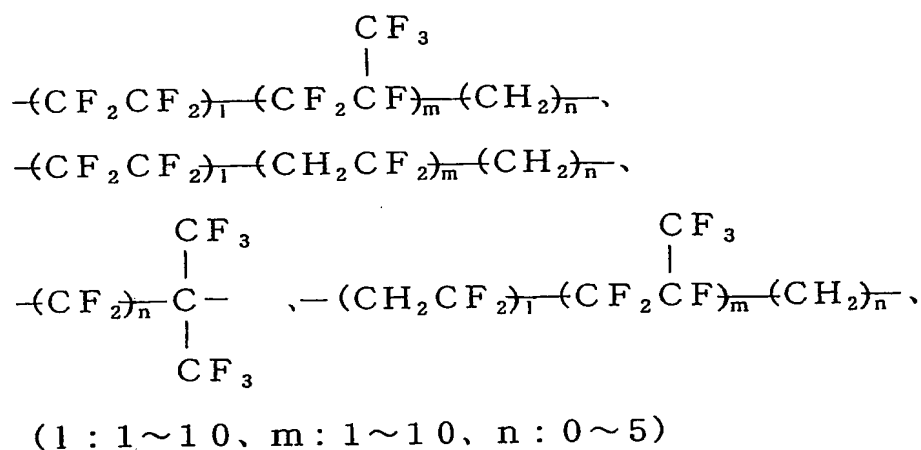
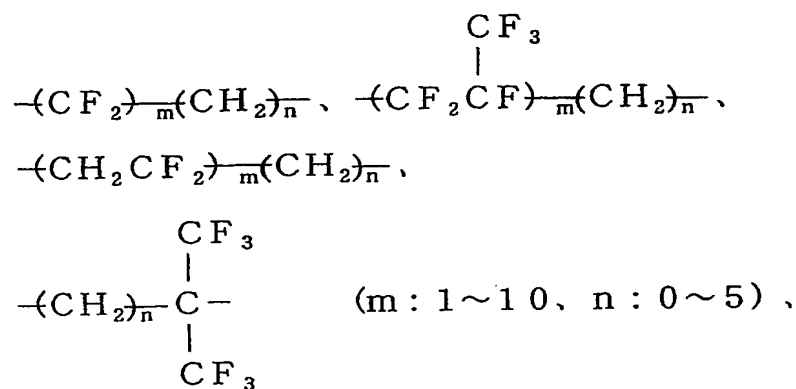


(式中、X⁶は式(1)と同じ、R¹は水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基、含フッ素アルキル基、エーテル結合を含むアルキル基およびエーテル結合を含む含フッ素アルキル基から選ばれる少なくとも1種、R²は二価以上の有機基、nは6～66の整数、eは0または1)の構造であることが好ましい。

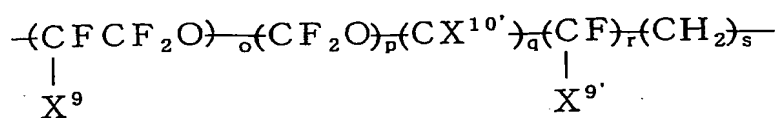
つまり、二価以上の有機基R²を介して、反応性の炭素—炭素二重結合と結合し、さらに末端にR¹を有する含フッ素有機基である。

R²は式(1)の含フッ素ポリエーテル鎖を反応性の炭素—炭素二重結合に結合させることができる有機基であれば、如何なるものでもよいが、

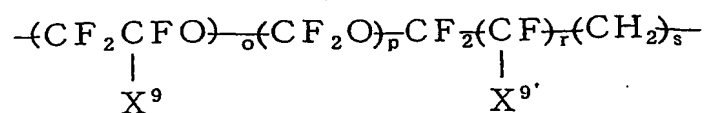
例えば、アルキレン基、含フッ素アルキレン基、エーテル結合を含むアルキレン基およびエーテル結合を含む含フッ素アルキレン基から選ばれ、中でも含フッ素アルキレン基、エーテル結合を含む含フッ素アルキレン基であることが、透明性、低屈折率性の面で好ましく、具体的には、



なかでもエーテル結合を含む含フッ素アルキレン基が好ましく、具体的には、



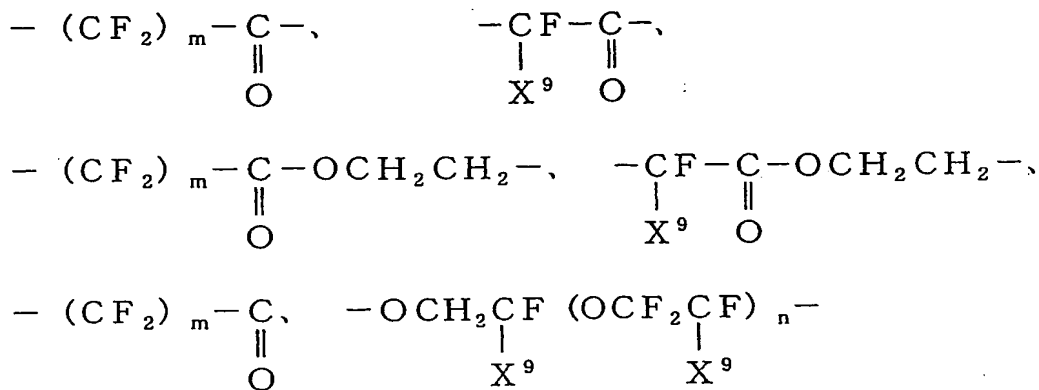
または



(X^9 , $X^{9'}$ はFまたは CF_3 ; $X^{10'}$ はHまたはF; $o + p$ は1~30;
 q は0または1; r , s は0または1)

などが、例示される。

そのほか、 R^2 は

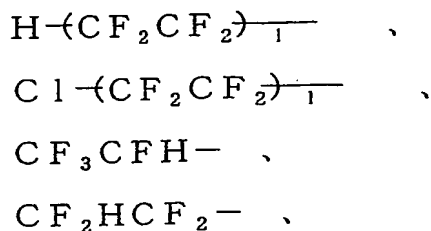


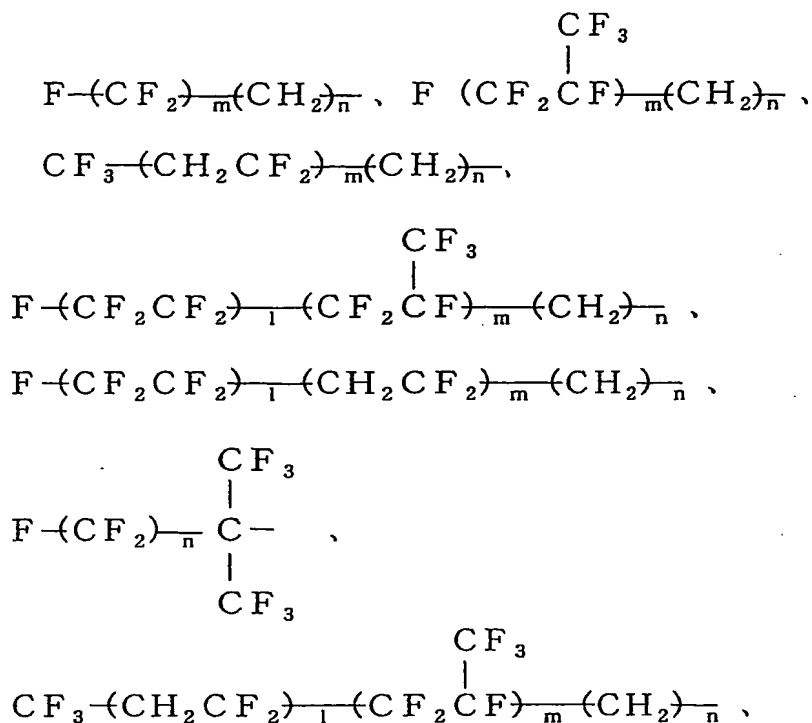
(X^9 はFまたは CF_3 ; n は0または1~10; m は1~10)

等も利用できる。

式(5)の R^1 基において R^1 は末端に存在し、水素、ハロゲン原子、含フッ素アルキル基、エーテル結合を含むアルキル基およびエーテル結合を含む含フッ素アルキル基から選ばれるものであって、なかでもフッ素原子、炭素数1~30の含フッ素アルキル基、炭素数1~30のエーテル結合を含む含フッ素アルキル基であることが、透明性、低屈折率性および防汚性の面で好ましく、特にフッ素原子、炭素数1~30のパーフルオロアルキル基、炭素数1~30のエーテル結合を含むパーフルオロアルキル基が好ましい。

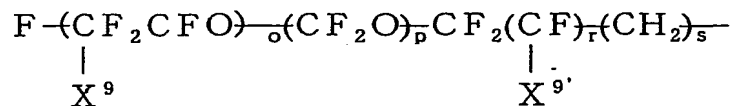
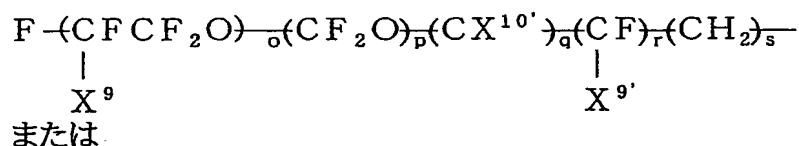
具体的には、





(1 : 1 ~ 10, m : 1 ~ 10, n : 0 ~ 5)

なかでもエーテル結合を含む含フッ素アルキレン基が好ましく、具体的には、



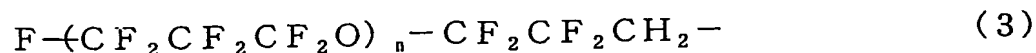
(X^9 , $\text{X}^{9'}$ は F または CF_3 ; $\text{X}^{10'}$ は H または F; $o + p$ は 1 ~ 30; q は 0 または 1; r , s は 0 または 1)
 などが好ましく上げられる。

なかでもより好ましいものは、末端に式 (2) :



(式中、 n は6～66の整数)で示されるパーフルオロアルキル基を有するもの(式(5)において R^1 、 X^6 がいずれもF)であり、

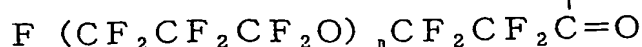
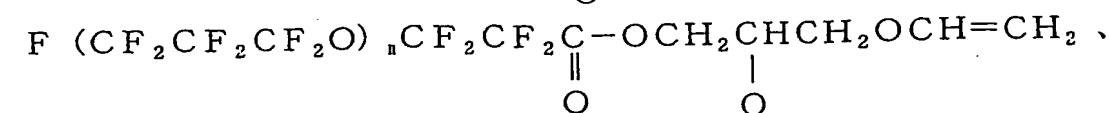
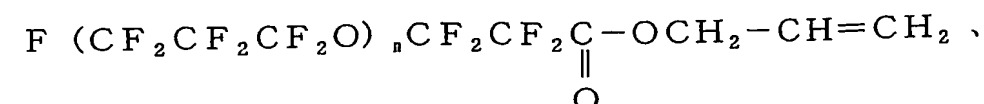
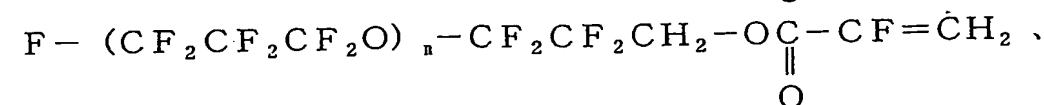
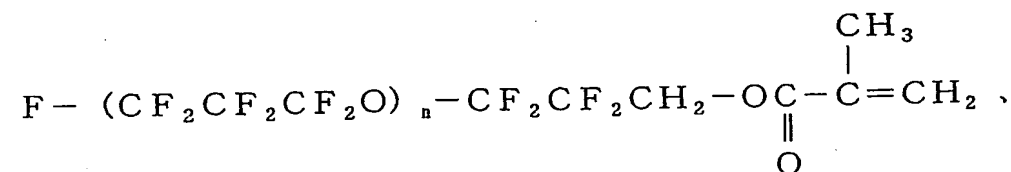
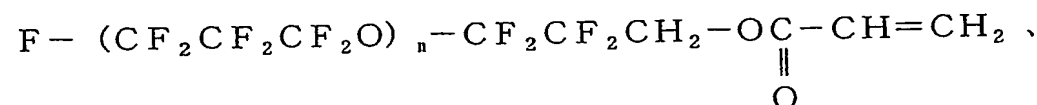
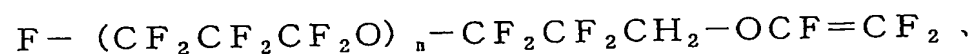
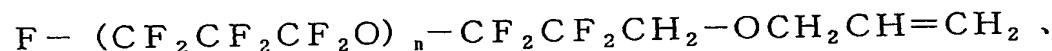
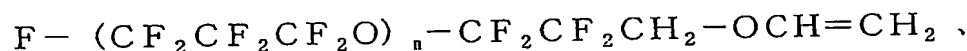
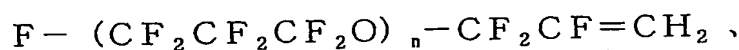
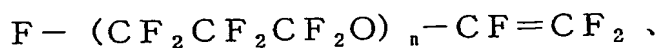
さらに、Rf基のより好ましい具体例は式(3)：

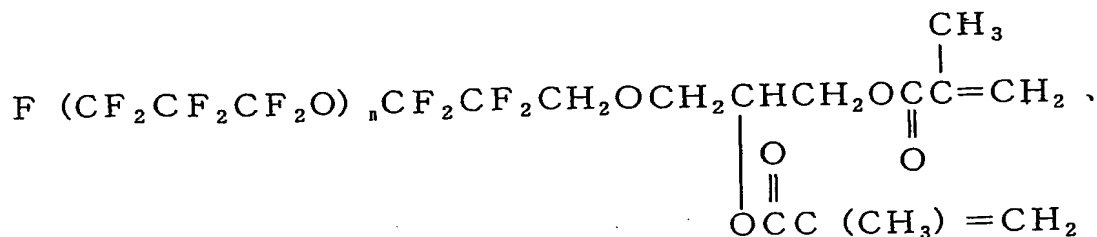
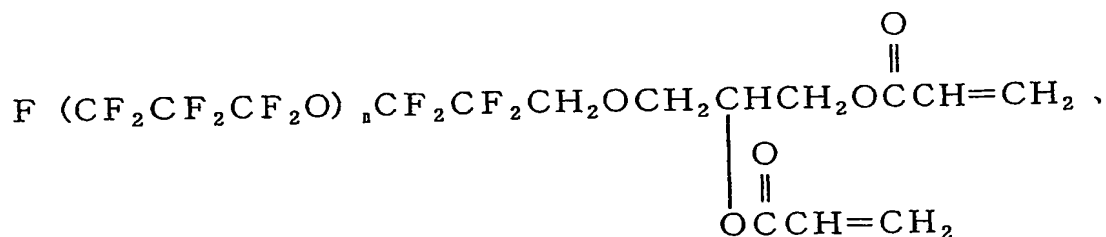
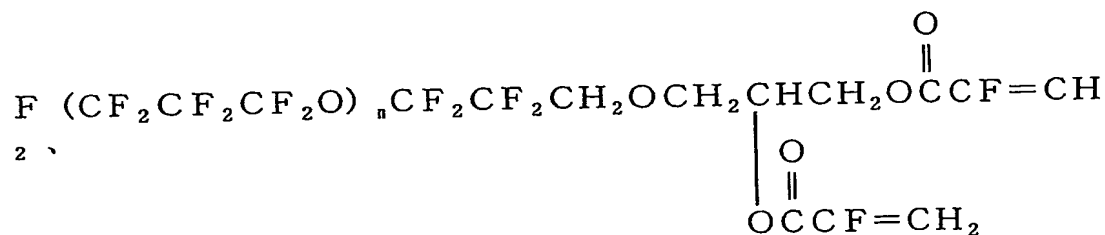
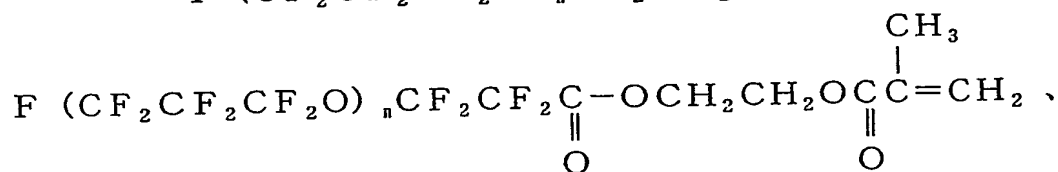
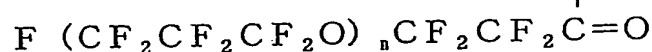
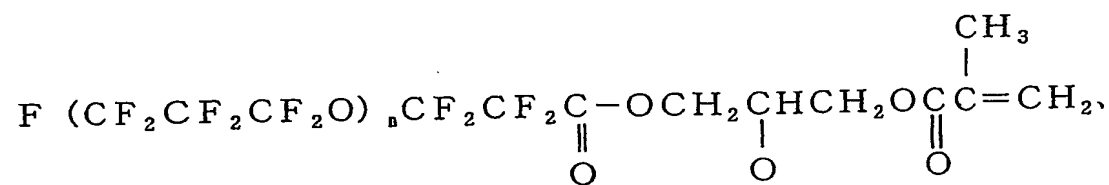
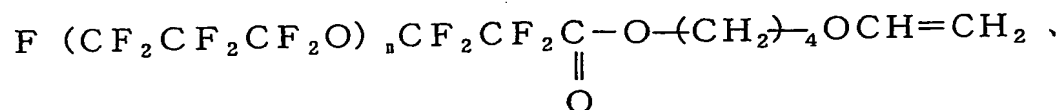
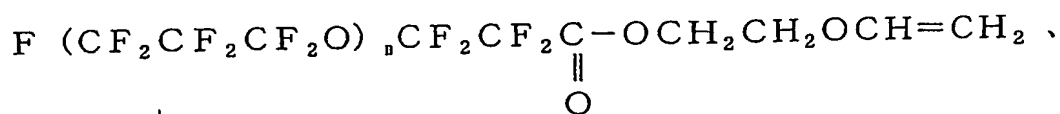


(式中、 n は6～66の整数)で示されるパーフルオロアルキル基(ただし d は1)である。

これらのRf基を有するものは透明性、低屈折率性、防汚性に優れ、さらに気体透過性に優れている点で好ましい。

したがって、本発明の含フッ素不飽和化合物の好ましい具体例は、





などがあげられる。

本発明の第二は、本発明の含フッ素不飽和化合物を重合して得られる含

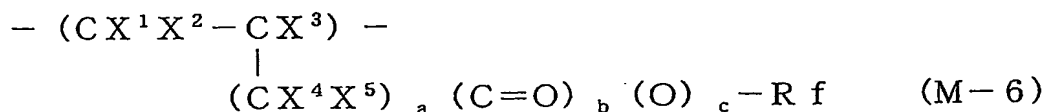
フッ素重合体に関する。

本発明の重合体は式（４）：



（式中、構造単位Mは前記式（M）に記載の含フッ素不飽和化合物においてdが1である含フッ素単量体に由来する構造単位、構造単位Aは構造単位Mを構成する含フッ素単量体と共重合可能な単量体に由来する構造単位である）で示され、構造単位Mを0.01～100モル%および単位構造Aを0～99.99モル%含み、平均重合度が5～10000の含フッ素重合体である。

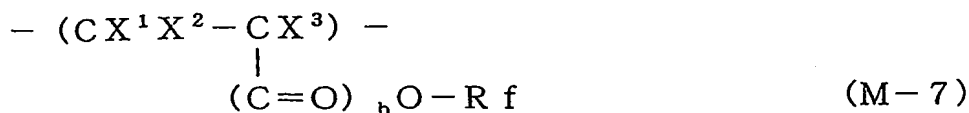
具体的には一般式（M-6）：



（式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なり、HまたはF； X^3 はH、F、 CH_3 または CF_3 ； X^4 および X^5 は同じかまたは異なり、H、F、または CF_3 ；a、b、及びcは同じかまたは異なり0または1；Rfは炭素数18～200のエーテル結合を含む含フッ素アルキル基）であって、Rf基中に式（1）：



（式中、 X^6 はFまたはH）で示される繰り返し単位を6個以上有する構造単位であり、好ましくは一般式（M-7）：



（式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、Rfおよびbは式（M-6）と同じ）で示される構造単位、

一般式（M-8）：



(式中 X^3 および R^f は式(M-6)と同じ)で示される構造単位、
より好ましくは、一般式(M-9)：



(式中、 R^f は式(M-6)と同じ)で示される構造単位である。

つまり、前述の含フッ素不飽和化合物の単独重合体または共重合可能な単量体との共重合体である。

構造単位-(M)-を構成する単量体は、前述の本発明の新規な含フッ素不飽和化合物のうち、 d が1のものが利用でき、前記例示の含フッ素不飽和化合物が同様に好ましい例示として用いることができる。

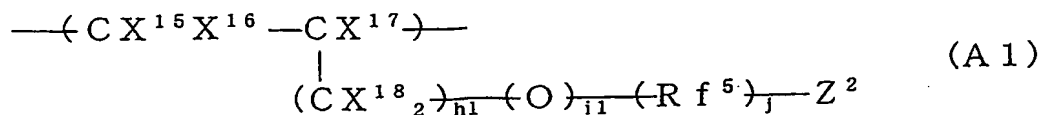
本発明の含フッ素重合体において構造単位Aは任意成分であり、構造単位Mを構成する単量体、つまり前述の含フッ素不飽和化合物式(M)、(M-1)、(M-2)、(M-3)と共重合し得る単量体であれば特に限定されず、目的とする重合体の用途、要求特性などに応じて適宜選択すればよい。

たとえば、つぎの構造単位が例示できる。

①含フッ素エチレン性単量体から誘導される構造単位(A1)

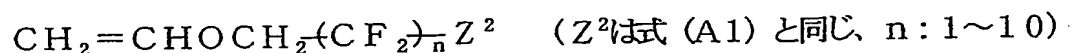
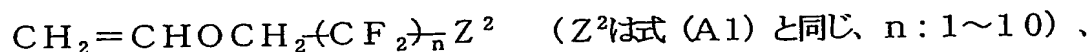
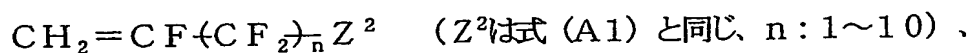
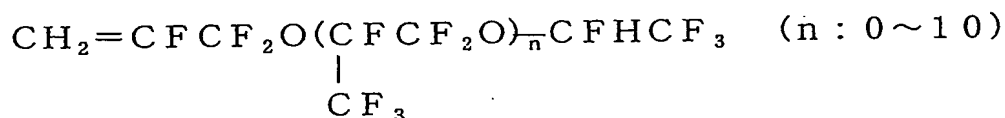
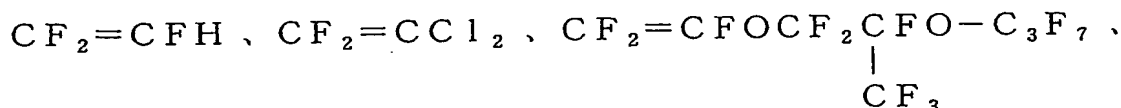
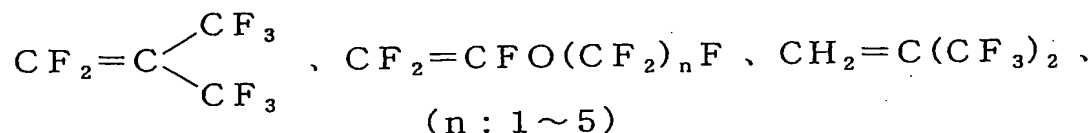
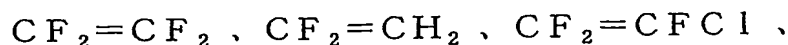
これらは含フッ素重合体の屈折率を低く維持できる点、また単量体を選択することでポリマーの機械的特性やガラス転移点などを調整でき、特に構造単位Mと共重合してガラス転移点を高くすることができ、好ましいものである。

含フッ素エチレン性単量体から誘導される構造単位としては一般式(A1)：



(式中、 X^{15} 、 X^{16} 、 X^{18} はHまたはF、 X^{17} はH、Fまたは CF_3 、 $h1$ 、 $i1$ 、 j は0または1、 Z^2 はH、FまたはCl、 R f^5 は炭素数1～20の含フッ素アルキレン基、炭素数2～100のエーテル結合を含む含フッ素アルキレン基)で示されるものが好ましい。

具体例としては、



などの単量体から誘導される構造単位が好ましくあげられる。

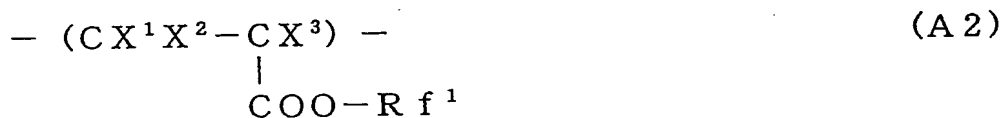
これら式 (A1) の単量体は、前述の式 (M-4)、(M-5) で示される単量体と共重合性が良好な点でも好ましい。

②含フッ素アクリル系単量体から誘導される構造単位 (A2)

これらは本発明の (M-2)、(M-3) の含フッ素不飽和化合物と共

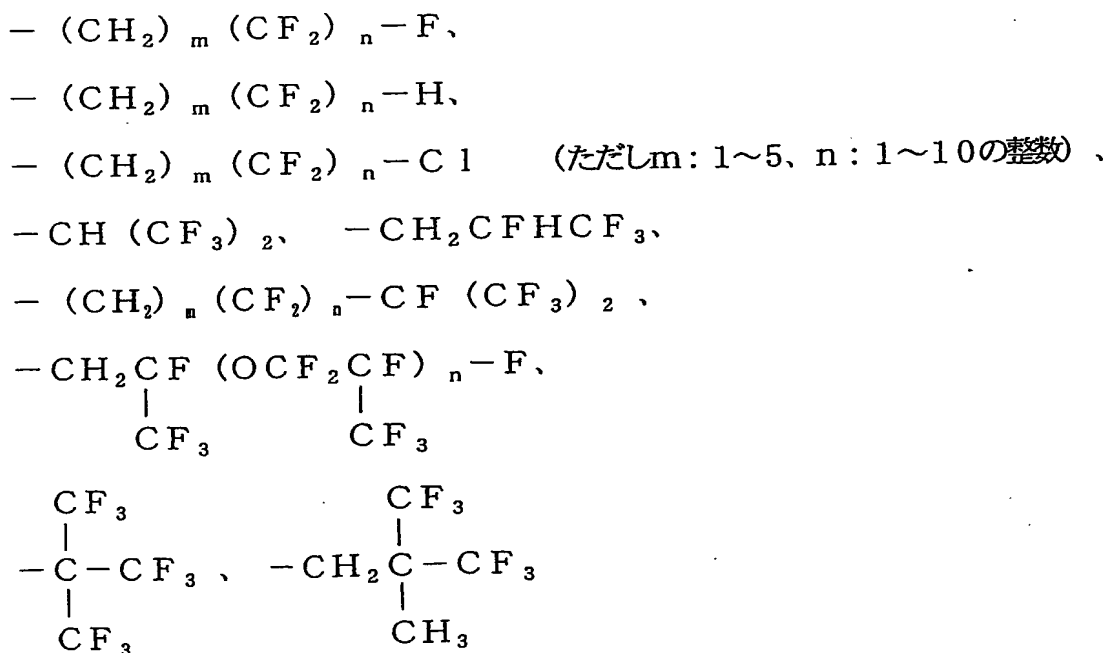
重合性が良好な点で好ましく、得られた含フッ素共重合体の屈折率を低く維持できる点、また単量体を選択することでポリマーの機械的特性やガラス転移点などを調整でき、特に構造単位Mと共重合してガラス転移点を高くすることができ、好ましいものである。

含フッ素アクリル系単量体から誘導される構造単位としては一般式 (A 2) :



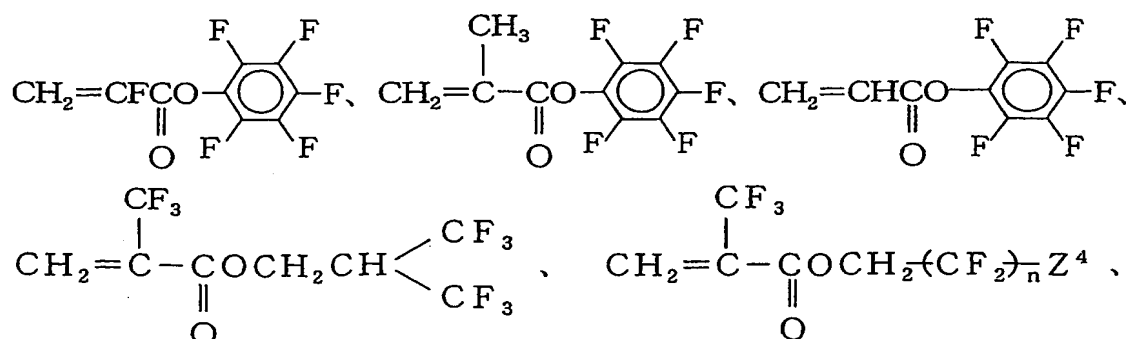
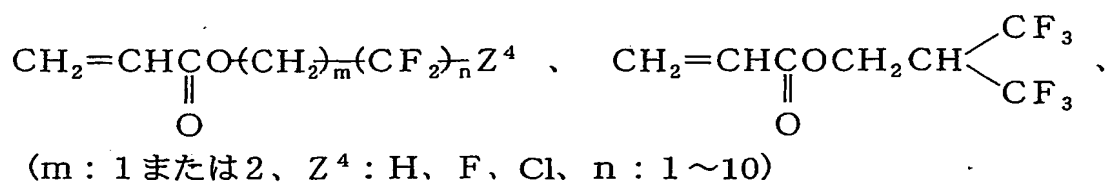
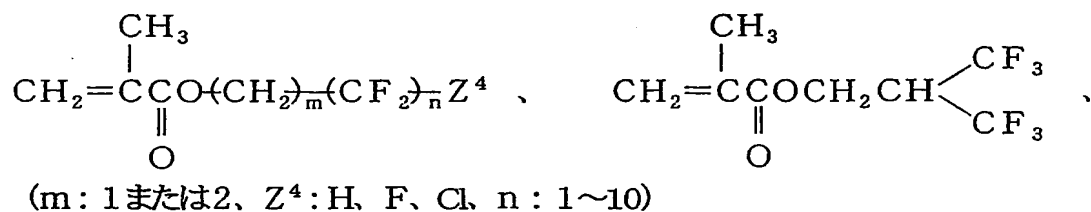
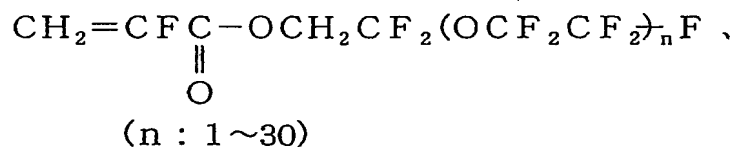
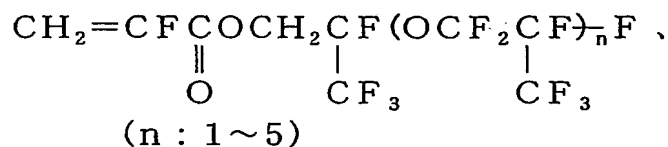
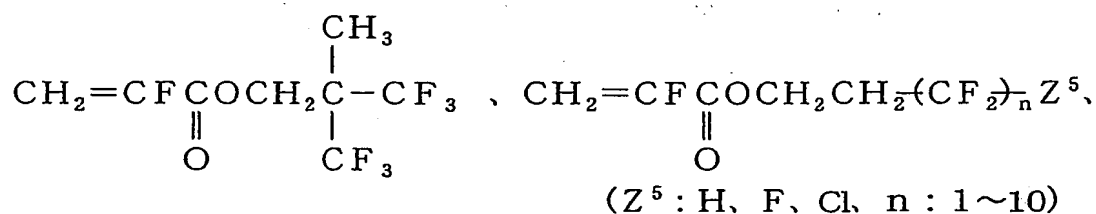
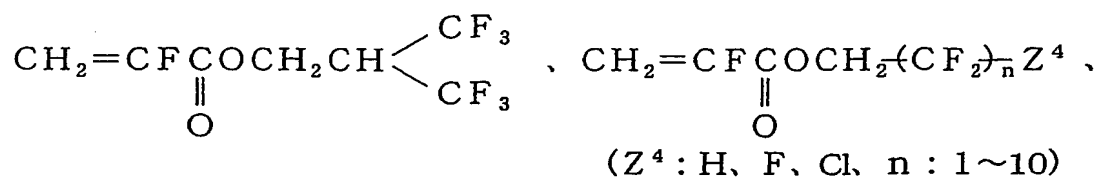
(式中、 X^1 、 X^2 は同じかまたは異なりHまたはF； X^3 は同じかまたは異なりH、Cl、 CH_3 、Fまたは CF_3 ； R f^1 は炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20の含フッ素アルキル基、炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基または炭素数3～20の含フッ素アリール基であって、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 R f^1 のいずれかにフッ素原子を含む) で示されるものが好ましい。

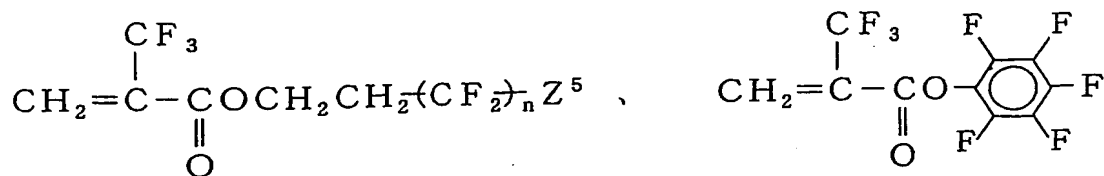
式 (A 2) において、 —R f^1 は具体的には、



などが好ましくあげられる。

具体的には、





(Z^4, Z^5 : H, F, Cl, n : 1~10)

③フッ素を含まないアクリル系またはメタクリル系単量体:

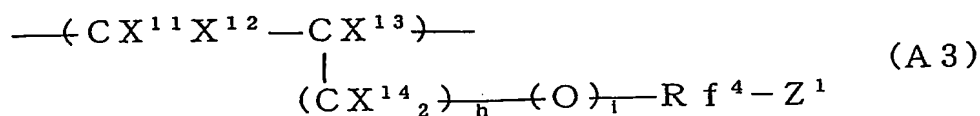
例えば、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類のほか、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸エステル類、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどがあげられる。

これらから誘導される構造単位を導入することで溶剤への可溶性、基材との密着性、光開始剤、その他添加剤との相溶性を向上させることができ、好ましい。

また、これらの単量体は、式 (M-2)、(M-3) で示される含フッ素不飽和化合物と共重合性が良好な点でも好ましい。

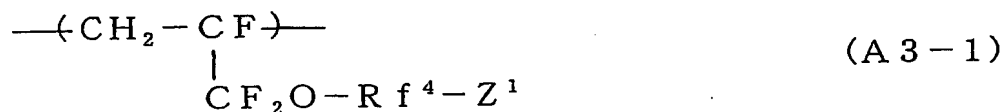
④官能基を有する含フッ素エチレン性単量体から誘導される構造単位 (A3)

これらは、硬化性含フッ素ポリマーおよびその硬化物の屈折率を低く維持しながら、基材への密着性や溶剤、特に汎用溶剤への溶解性を付与できる点で好ましく、そのほかYが関与する以外の架橋性などの機能を付与できる点で好ましい。官能基を有する好ましい含フッ素エチレン性単量体から誘導される構造単位は、一般式 (A3) :



(式中、 $\text{X}^{11}, \text{X}^{12}, \text{X}^{13}$ はHまたはF、 X^{14} はH、F、 CF_3 、 h は0~2、 i は0または1、 Rf^4 は炭素数1~40の含フッ素アルキレン

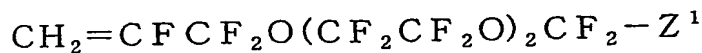
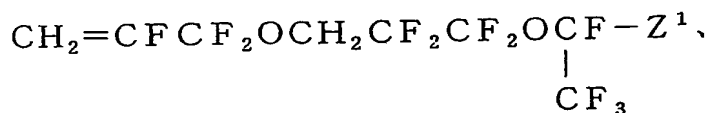
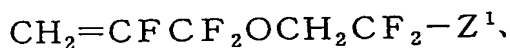
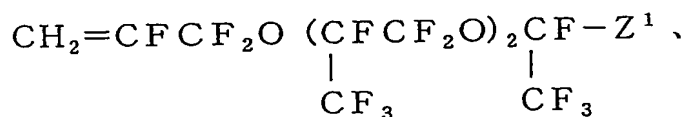
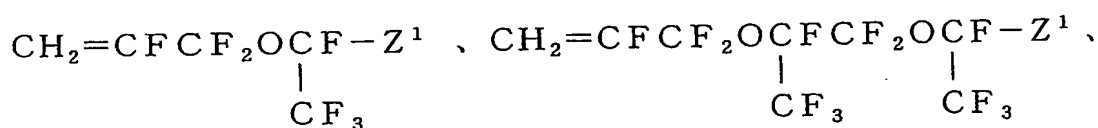
基、炭素数 2 ～ 100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、 Z^1 は $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、カルボン酸誘導体、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、スルホン酸誘導体、エポキシ基、シアノ基から選ばれるもの) で示される構造単位であり、なかでも式 (A 3-1) :



(式中、 Rf^4 、 Z^1 は式 (A 3) と同じ)

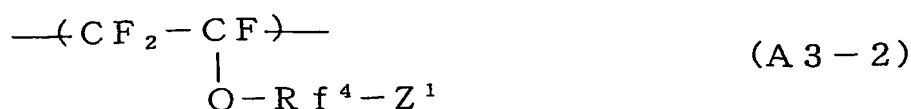
で示される構造単位が好ましい。

より具体的には、



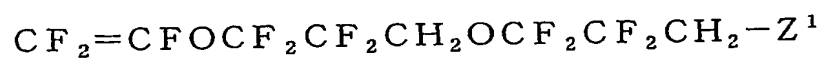
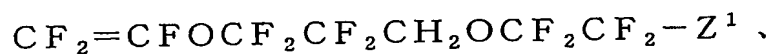
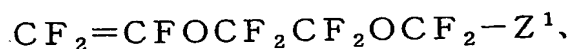
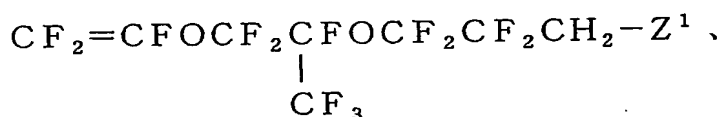
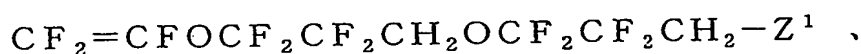
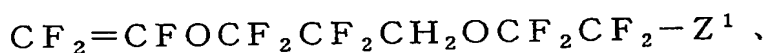
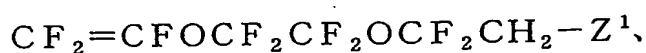
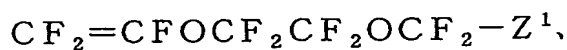
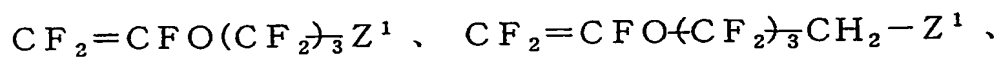
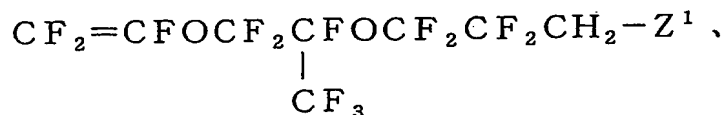
などの含フッ素エチレン性単量体から誘導される構造単位が好ましくあげられる。

また式 (A 3-2) :



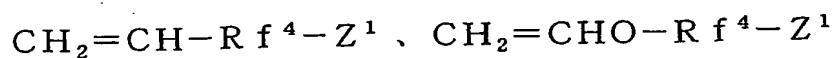
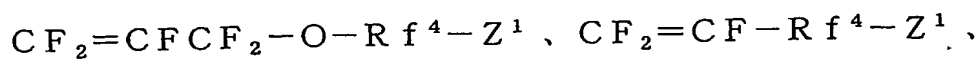
(式中、 Rf^4 、 Z^1 は式(A3)と同じ)

で示される構造単位も好ましく例示でき、より具体的には、



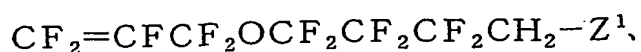
などの単量体から誘導される構造単位があげられる。

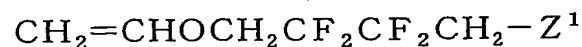
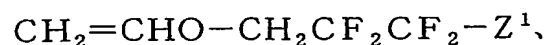
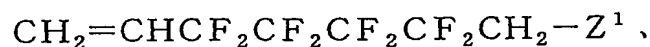
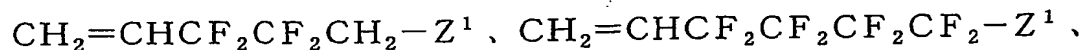
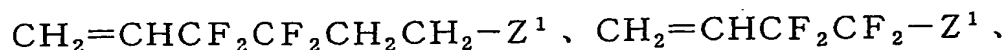
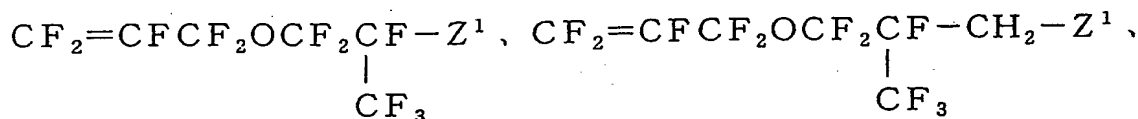
その他、官能基含有含フッ素エチレン性単量体としては、



(Rf^4 は式(A3)の Rf^4 と同じ)

などがあげられ、より具体的には、





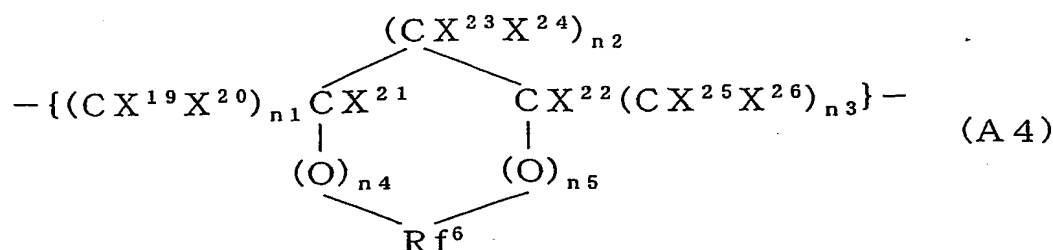
などがあげられる。

式 (A 3) における官能基 Z^1 はなかでも、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、カルボン酸エステル基が好ましい。また、これら式 (A 3) の単量体は式 (M-4)、(M-5) で示される単量体、式 (A 1) で示される単量体との共重合性が良好な点で好ましい。

⑤フッ素を有する脂肪族環状の構造単位 (A 4)

これらの構造単位を導入すると、透明性を高くでき、また、より低屈折率化が可能となり、さらに高ガラス転移点の硬化性含フッ素ポリマーが得られ、硬化物にさらなる高硬度化が期待できる点で好ましい。

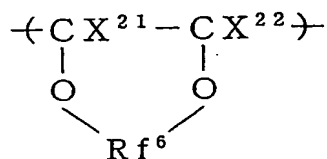
含フッ素脂肪族環状の構造単位としては式 (A 4) :



(式中、 X^{19} 、 X^{20} 、 X^{23} 、 X^{24} 、 X^{25} 、 X^{26} は同じかまたは異なり H または F ; X^{21} 、 X^{22} は同じかまたは異なり H、F、Cl または CF_3 ;

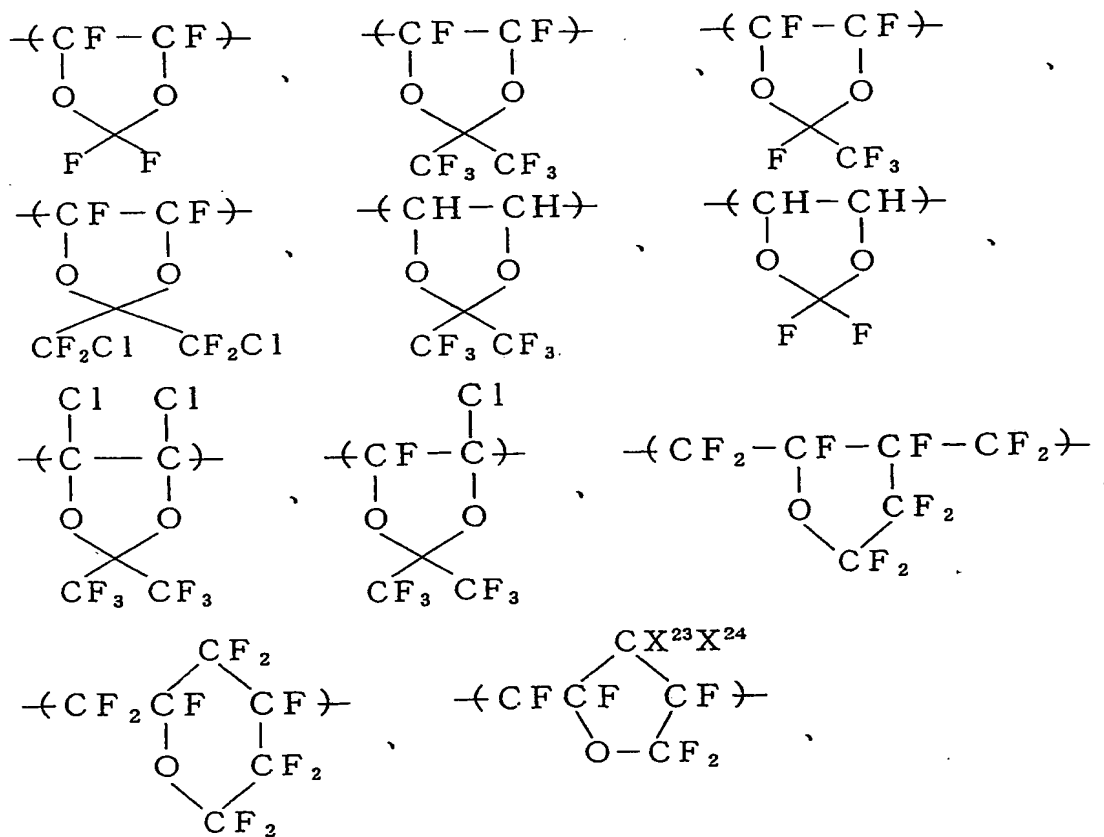
R f⁶は炭素数1～10の含フッ素アルキレン基または炭素数2～10のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基；n₂は0～3の整数；n₁、n₃、n₄、n₅は同じかまたは異なり0または1の整数）で示されるものが好ましい。

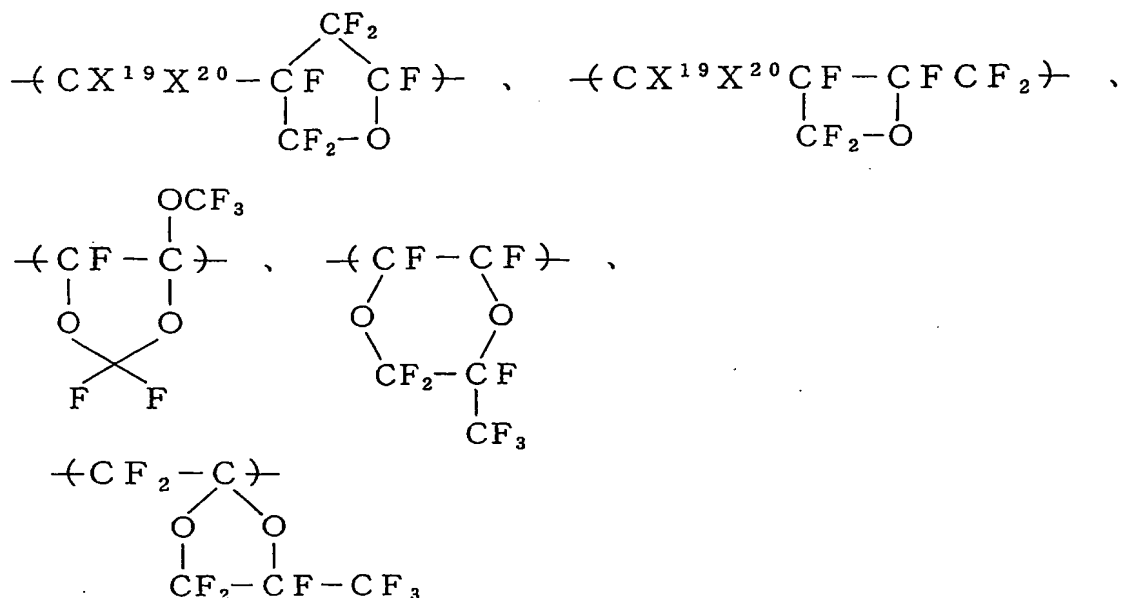
たとえば、



（式中、R f⁶、X²¹、X²²は前記と同じ）で示される構造単位があげられる。

具体的には、





などがあげられる。

⑥フッ素を含まないエチレン性単量体から誘導される構造単位

屈折率を悪化（高屈折率化）させない範囲でフッ素を含まないエチレン性単量体から誘導される構造単位を導入してもよい。

それによって、汎用溶剤への溶解性が向上したり、添加剤、たとえば光触媒や必要に応じて添加する硬化剤との相溶性を改善できるので好ましい。

非フッ素系エチレン性単量体の具体例としては、

α オレフィン類：

エチレン、プロピレン、ブテン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなど

ビニルエーテル系またはビニルエステル系単量体：

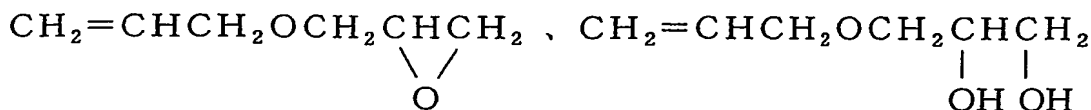
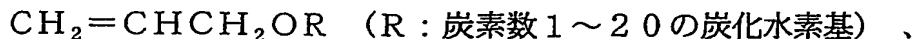
CH₂=CHOR、CH₂=CHOCOR (R：炭素数1～20の炭化水素基) など

アリル系単量体：

$$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}, \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH},$$

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ など

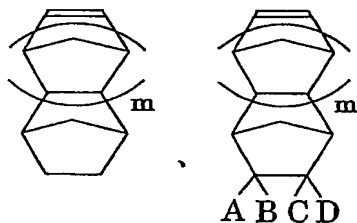
アリルエーテル系単量体：



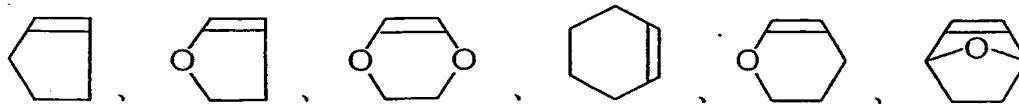
⑦脂環式単量体から誘導される構造単位

構造単位M（特にM-4、M-5の単量体）の共重合成分として、または構造単位M（特にM-4、M-5の単量体）と前述の含フッ素エチレン性単量体（前述の①）または非フッ素エチレン性単量体（前述の⑥）の構造単位に加えて、第3成分として脂環式単量体構造単位を導入してもよく、それによって高ガラス転移点化、高硬度化が図られるので好ましい。

脂環式単量体の具体例としては、



(m: 0 ~ 3、A、B、C、Dは、H、F、Cl、COOH、CH₂OH、炭素数1 ~ 5のパーフルオロアルキルなど) で示されるノルボルネン誘導体、



などの脂環式単量体や、これらに置換基を導入した誘導体などがあげられる。

本発明の含フッ素重合体において、構造単位M（M-6、M-7、M-8、M-9）とAの組み合わせや組成比率は、上記の例示から目的とする用途、物性（特にガラス転移点、熔融加工性、溶剤溶解性など）、機能（

透明性、屈折率、表面特性)などによって種々選択できる。

本発明の含フッ素重合体においては、構造単位M (M-6、M-7、M-8、M-9)を必須成分として含むものであり、構造単位M自体で屈折率を低く維持し、透明性を付与する機能と撥水性、防汚性、耐溶剤性を付与できる機能をあわせもつという特徴をもつ。

またさらに、本発明の構造単位Mと共重合可能な単量体の構造単位Aとからなる共重合体の場合、構造単位Aを前述の例示から選択することによって、機械物性(高T_g化等による)の改善やより低屈折率のポリマーとすることができる。またさらに構造単位Aの共重合によって溶剤溶解性、熔融成形加工性、成膜性、添加剤等との相溶性などが改善できる。また積層用とする場合、共重合によって基材との密着性も改善できる。

本発明者らは本発明の含フッ素重合体において、特に構造単位Mを極少量(例えば、0.01~5モル%)だけ含む組成であっても撥水性や防汚性の表面機能が効果的に改善できることを見出した。また、同時に潤滑性、滑り性等も付与できる。

本発明の含フッ素重合体は、特に屈折率を低くすることができ、例えば1.35以下、組成比によっては、1.32以下、さらには1.30以下にすることができることも見出した。

また、本発明者らは、本発明のように側鎖に特定の含フッ素ポリエーテル構造を有する特定の含フッ素ポリマーが気体透過性(詳しくは酸素透過係数、酸素選択透過率など)に優れていることを見出した。

撥水性や防汚性の改善を目的とする場合、構造単位Mと構造単位Aとの共重合体において、構造単位Mの含有比率は、含フッ素重合体を構成する全単量体に対し0.01モル%以上であればよく、0.1モル%以上、好ましくは1モル%以上であることが好ましい。

本発明の含フッ素重合体は、防汚性と低屈折率性を併せ持つため、特に

反射防止膜用途において好ましいものである。

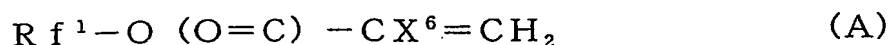
またさらに反射防止膜用途など透明性を必要とする場合、構造単位Mと構造単位Aの組合せが非晶性となり得る組合せと組成を有する含フッ素ポリマーであることが好ましい。

本発明の含フッ素重合体の分子量は、たとえば平均重合度において5～10000の含フッ素重合体である。構造単位M単独での平均分子量（含フッ素ポリエーテルの繰返し単位数）によって異なるが、数平均分子量では5000～20000000の範囲から選択できるが、好ましくは10000～5000000、特に10000から10000000の範囲から選ばれるものが好ましい。分子量が低すぎると、機械的物性が不充分となりやすく脆く強度不足となりやすい。分子量が高すぎると、溶剤溶解性が悪くなったり、特に薄膜形成時に成膜性やレベリング性が悪くなりやすい。

本発明の含フッ素重合体を反射防止剤用として用いる場合、構造単位Mの種類、含有率、必要に応じて用いられる共重合構造単位Aの種類によって種々決定できるが、含フッ素重合体自体の屈折率が1.45以下であることが好ましく、さらには1.40以下、特に1.38以下であることが好ましい。

本発明の含フッ素重合体のより好ましいものは、前述の構造単位（M-8）、（M-9）からなる単独、または共重合体であり、特に構造単位（M-9）からなる重合体が耐熱性、透明性、低屈折率性の点で好ましい。

また、前記、構造単位（M-8）、（M-9）からなる共重合体の場合、共重合成分としては式（A）：



（式中、 X^6 はH、F、 CH_3 および CF_3 から選ばれるもの、 Rf^1 は炭素数2～20のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基）で

示される単量体由来の構造単位であることが好ましい。構造単位 (M-8)、(M-9) が 0.01~99 モル%、構造単位 (A) が 1~99.99 モル%からなる含フッ素重合体である。

本発明の含フッ素重合体は、それぞれ構成単位に相当する含フッ素ポリエーテル鎖を有する単量体 (M)、使用する場合共重合成分となる単量体 (A) を公知の方法で (共) 重合することで得られる。重合方法はラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合などが利用できる。なかでも本発明のヒドロキシル基を有する重合体を得るために例示した各単量体はラジカル重合性が良好で、さらに組成や分子量などの品質のコントロールがしやすい点、工業化しやすい点でラジカル重合が好ましく用いられる。

ラジカル重合を開始するには、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら制限されないが、たとえば有機または無機ラジカル重合開始剤、熱、光、あるいは電離放射線などによって開始される。重合の形態も溶液重合、バルク重合、懸濁重合、乳化重合などを用いることができる。また、分子量は重合に用いるモノマーの濃度、重合開始剤の濃度、連鎖移動剤の濃度、温度などによって制御される。共重合体組成は仕込み単量体のモノマー組成により制御可能である。

本発明の第三は前述の含フッ素ポリエーテル鎖を有する含フッ素不飽和化合物を用いた光重合性 (硬化性) 組成物である。

本発明の組成物の一つは、

- (a) 含フッ素ポリエーテル鎖を有する含フッ素不飽和化合物、および
- (b) 活性エネルギー線硬化開始剤

からなる光重合性組成物である。

本発明の組成物における含フッ素ポリエーテル鎖を有する含フッ素不飽和化合物 (a) は、前述の炭素-炭素二重結合と含フッ素ポリエーテル鎖を有する含フッ素不飽和化合物であり、好ましい具体例についても前記と

同様なものが好ましく利用できる。

活性エネルギー線硬化開始剤 (b) は、たとえば 350 nm 以下の波長領域の電磁波、つまり紫外光線、電子線、X 線、 γ 線などが照射されることによって初めてラジカルやカチオンなどを発生し、硬化性含フッ素ポリマーの炭素-炭素二重結合の硬化（架橋反応）を開始させる触媒として働くものであり、通常、紫外光線でラジカルやカチオンを発生させるもの、特にラジカルを発生するものを使用する。

この硬化性含フッ素樹脂組成物によると、前記活性エネルギー線により容易に重合（硬化）反応が開始でき、高温での加熱の必要がなく、比較的低温で硬化反応が可能であるので、耐熱性が低く、熱で変形や分解、着色が起こりやすい基材、たとえば透明樹脂基材などにも適応できる点で好ましい。

本発明の組成物における活性エネルギー線硬化開始剤 (b) は、含フッ素不飽和化合物 (a) 中の炭素-炭素二重結合の種類（ラジカル反応性か、カチオン反応性か）、使用する活性エネルギー線の種類（波長域など）と照射強度などによって適宜選択されるが、一般に紫外線領域の活性エネルギー線を用いてラジカル反応性の炭素-炭素二重結合を有する含フッ素不飽和化合物 (a) を硬化させる開始剤としては、たとえばつぎのものが例示できる。

アセトフェノン系

アセトフェノン、クロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、ヒドロキシアセトフェノン、 α -アミノアセトフェノン、ヒドロキシプロピオフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリンプロパン-1-オンなど

ベンゾイン系

ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、

ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタールなど

ベンゾフェノン系

ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、ヒドロキシプロピルベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、ミヒラーズケトンなど

チオキサンソン類

チオキサンソン、クロロチオキサンソン、メチルチオキサンソン、ジエチルチオキサンソン、ジメチルチオキサンソンなど

その他

ベンジル、 α -アシルオキシムエステル、アシルホスフィンオキサイド、グリオキシエステル、3-ケトクマリン、2-エチルアンスラキノン、カンファーキノン、アンスラキノンなど

含フッ素ポリマーの種類によっては、また上記の活性エネルギー線開始剤の種類によっては、お互いの相溶性がわるく、コーティング組成物自体が、または塗布後の被膜が白濁してしまい、透明性や硬化反応性が低下する場合がある。

本発明者らは、活性エネルギー線開始剤自体にフッ素原子、含フッ素有機基を導入することで含フッ素ポリマーとの相溶性が改善できることを見出した。

具体的には、含フッ素アルキル基、含フッ素アルキレン基、エーテル結合を有する含フッ素アルキル基、エーテル結合を有する含フッ素アルキレン基を開始剤中に含むものが好ましく、たとえばOH基を有する開始剤に上記含フッ素有機基を有する含フッ素カルボン酸（多価カルボン酸）などをエステル結合で導入した構造のもの（たとえば実施例16の式（b）な

ど)、アミノ基を有する開始剤に含フッ素カルボン酸(多価カルボン酸)をアミド結合で導入した構造のものなどがあげられる。

開始剤に含フッ素有機基を導入することによって、高フッ素化率の含フッ素ポリマーにおいても、相溶性が良好で、重合(硬化)反応性や被膜の透明性を改善できる点で好ましい。

また、必要に応じてアミン類、スルホン類、スルフィン類などの光開始助剤を添加してもよい。

また、カチオン反応性の炭素-炭素二重結合を有する含フッ素不飽和化合物(a)を硬化させる開始剤としては、つぎのものが例示できる。

オニウム塩

ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩など

スルホン化合物

β -ケトエステル、 β -スルホニルスルホンとこれらの α -ジアゾ化合物など

スルホン酸エステル類

アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネートなど

その他

スルホンイミド化合物類、ジアゾメタン化合物類など

これらのカチオン反応性の活性エネルギー線開始剤においても、フッ素原子や含フッ素有機基を導入することで上記と同様に含フッ素ポリマーとの相溶性が改善できる。

本発明の含フッ素不飽和化合物(a)と活性エネルギー線硬化開始剤(b)に、さらに必要に応じて硬化剤(c)を添加してもよい。

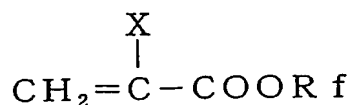
硬化剤(c)としては、炭素-炭素不飽和結合を1つ以上有しかつラジ

カルまたは酸で重合できるものが好ましく、具体的にはアクリル系モノマーなどのラジカル重合性の単量体、ビニルエーテル系モノマーなどのカチオン重合性の単量体があげられる。これら単量体は、炭素－炭素二重結合を1つ有する単官能であっても炭素－炭素二重結合を2つ以上有する多官能の単量体であってもよい。

これらの炭素－炭素不飽和結合を有するいわゆる硬化剤は、本発明の組成物中の活性エネルギー線硬化開始剤（b）と光などの活性エネルギー線との反応で生じるラジカルやカチオンで反応し、本発明の組成物中の含フッ素不飽和化合物（a）の炭素－炭素二重結合と共重合によって架橋することができるものである。

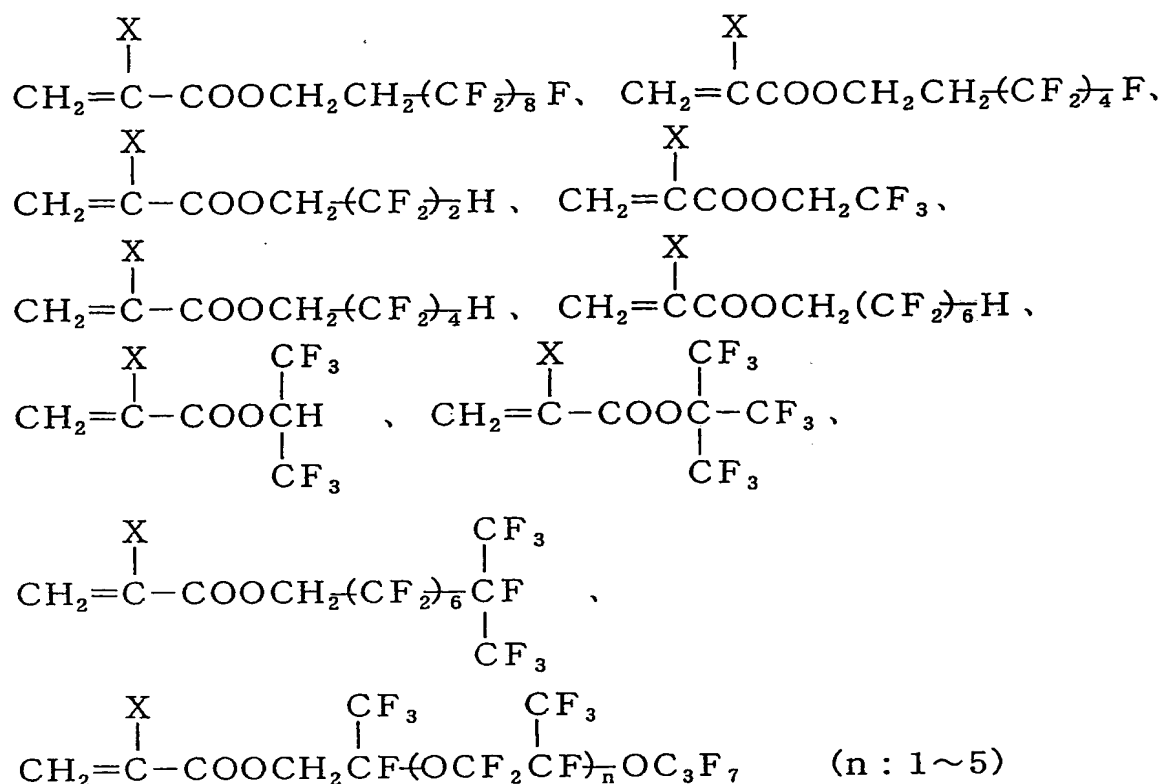
単官能のアクリル系単量体としては、アクリル酸、アクリル酸エステル類、メタクリル酸、メタクリル酸エステル類、 α -フルオロアクリル酸、 α -フルオロアクリル酸エステル類、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸エステル類のほか、エポキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基などを有する（メタ）アクリル酸エステル類などが例示される。

なかでも硬化物の屈折率を低く維持するために、フルオロアルキル基を有するアクリレート系単量体が好ましく、たとえば一般式：



（XはH、CH₃またはF、Rfは炭素数2～40の含フッ素アルキル基または炭素数2～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキル基）で表わされる化合物が好ましい。

具体的には、



などがあげられる。

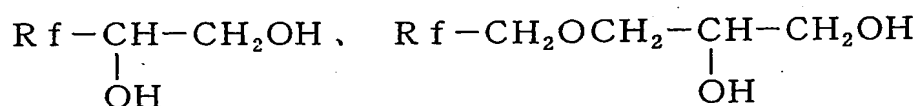
多官能アクリル系単量体としては、ジオール、トリオール、テトラオールなどの多価アルコール類のヒドロキシル基をアクリレート基、メタアクリレート基、 α -フルオロアクリレート基に置き換えた化合物が一般的に知られている。

具体的には、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどのそれぞれの多価アルコール類の2個以上のヒドロキシル基がアクリレート基、メタアクリレート基、 α -フルオロアクリレート基のいずれかに置き換えられた化合物があげられる。

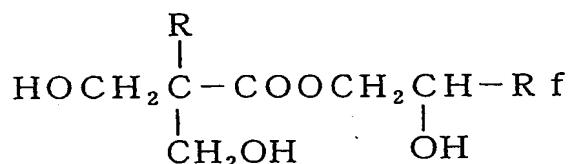
また、含フッ素アルキル基、エーテル結合を含む含フッ素アルキル基、含フッ素アルキレン基またはエーテル結合を含む含フッ素アルキレン基を

有する多価アルコールの2個以上のヒドロキシル基をアクリレート基、メタアクリレート基、 α -フルオロアクリレート基に置き換えた多官能アクリル系単量体も利用でき、特に硬化物の屈折率を低く維持できる点で好ましい。

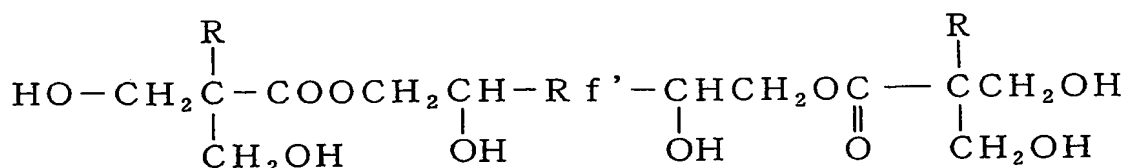
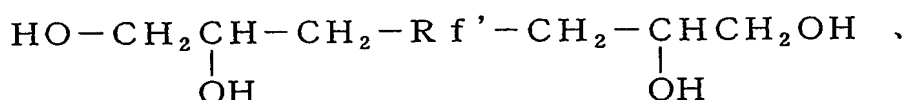
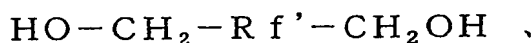
具体例としては



(Rfは炭素数1～40の含フッ素アルキル基)、



(Rfは炭素数1～40の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を含む含フッ素アルキル基、RはHまたは炭素数1～3のアルキル基)、



(Rf'は炭素数1～40の含フッ素アルキレン基またはエーテル結合を含む含フッ素アルキレン基、RはHまたは炭素数1～3のアルキル基)

などの一般式で示される含フッ素多価アルコール類の2個以上のヒドロキシル基をアクリレート基、メタアクリレート基または α -フルオロアクリレート基に置き換えた構造のものが好ましくあげられる。

また、これら例示の単官能、多官能アクリル系単量体を硬化剤として本

発明の組成物に用いる場合、なかでも特に α -フルオロアクリレート化合物が硬化反応性が良好な点で好ましい。

本発明の組成物において、活性エネルギー線硬化開始剤（b）の添加量は、含フッ素不飽和化合物（a）中の炭素-炭素二重結合の種類、含有量、上記硬化剤の使用の有無や硬化剤の使用量によって、さらには用いる開始剤、活性エネルギー線の種類や、照射エネルギー量（強さと時間など）によって適宜選択されるが、含フッ素不飽和化合物（a）と硬化剤（c）の合計した100重量部に対して0.01～30重量部、さらには0.05～20重量部、最も好ましくは、0.1～10重量部である。

詳しくは、含フッ素不飽和化合物（a）中に含まれる炭素-炭素二重結合の含有量（モル数）と硬化剤（c）の炭素-炭素不飽和結合のモル数の合計モル数に対して0.05～50モル%、好ましくは0.1～20モル%、最も好ましくは0.5～10モル%である。

本発明の光重合性組成物において含フッ素不飽和化合物（a）の含有量はその組成物や硬化物の目的、用途によって適宜選択できるが硬化物に撥水性や防汚性を付与する場合は、硬化剤（c）やその他バインダーとなりうる添加物に対し少量混合するだけで効果的であり、例えば、硬化物（硬化剤とバインダーとなりうる樹脂成分の合計）100重量部に対し、0.01重量部以上で効果が現れ、好ましくは0.1～10重量部、特に、好ましくは0.5～5重量部である。これら組成物を光重合（硬化）して得られる硬化物は、含フッ素不飽和化合物（a）によって撥水性や防汚性効果が発現し、さらにその効果の耐久性が良好となる点で好ましい。またさらに含フッ素不飽和化合物（a）自体、屈折率を低下させる効果が高い点で、反射防止用途などの光学用途に適している。

本発明の組成物の別の態様は溶剤を使用する態様であり、溶剤に溶解または分散させることによって種々の基材にコーティングし、塗膜を形成す

ることができ、塗膜形成後、活性エネルギー線などの照射によって効率よく硬化でき、硬化被膜が得られる点で好ましい。

つまり本発明のコーティング用組成物は、

- (a) 含フッ素ポリエーテル鎖を有する含フッ素不飽和化合物
- (b) 活性エネルギー線硬化開始剤、および
- (d) 溶剤

からなる組成物、または

- (a) 含フッ素ポリエーテル鎖を有する含フッ素不飽和化合物
- (b) 活性エネルギー線硬化開始剤、
- (c) 硬化剤、および
- (d) 溶剤

からなる組成物である。

含フッ素不飽和化合物 (a) および活性エネルギー線硬化開始剤 (b)、および硬化剤 (c) は前述の組成物と同様のものが好ましく利用できる。

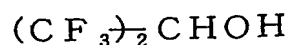
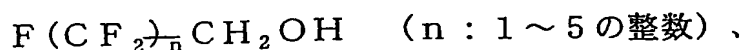
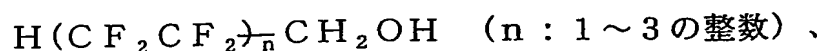
溶剤 (d) は、硬化性含フッ素ポリマー (a)、活性エネルギー線硬化開始剤 (b) および必要に応じて添加する硬化剤 (c)、その他、バインダー成分 (樹脂など)、レベリング剤、光安定剤などの添加剤が均一に溶解または分散するものであれば特に制限はないが、特に組成物全体を均一に溶解するものが好ましい。この溶剤を使用する態様は特に反射防止膜用途など薄層被膜 (0.1 μm 前後) が要求される分野で透明性が高く、均質な被膜を生産性よく得られる点で好ましい。

かかる溶剤 (d) としては、たとえばメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブ系溶剤；ジエチルオキサレート、ピルビン酸エチル、エチルー2-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メトキ

シプロピオン酸メチル、3-メトキシシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、2-ヒドロキシイソ酪酸エチルなどのエステル系溶剤；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテルなどのプロピレングリコール系溶剤；2-ヘキサノン、シクロヘキサノン、メチルアミノケトン、2-ヘプタノンなどのケトン系溶剤；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなどのアルコール系溶剤；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類あるいはこれらの2種以上の混合溶剤などがあげられる。

またさらに、含フッ素不飽和化合物（a）やフッ素原子含む硬化剤（c）の溶解性を向上させるために、必要に応じてフッ素系の溶剤を用いてもよい。

フッ素系の溶剤としては、たとえば $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ （HCF C-141b）、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2/\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$ 混合物（HCF C-225）、パーフルオロヘキサン、パーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）、メトキシノナフルオロブタン、1,3-ビストリフルオロメチルベンゼンなどのほか、



などのフッ素系アルコール類、

ベンゾトリフルオライド、パーフルオロベンゼン、パーフルオロ（トリブ

チルアミン)、 $\text{ClCF}_2\text{CFClCF}_2\text{CFCl}_2$ などがあげられる。

これらフッ素系溶剤は単独でも、またフッ素系溶剤同士、非フッ素系とフッ素系の1種以上との混合溶剤として用いてもよい。

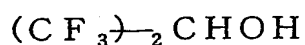
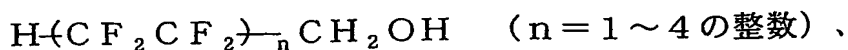
これらのなかでもケトン系溶剤、酢酸エステル系溶剤、アルコール系溶剤、芳香族系溶剤などが、塗装性、塗布の生産性などの面で好ましいものである。

また本発明者らは、これら汎用溶剤とともに含フッ素アルコール系溶剤を混合することで、塗布乾燥後のポリマー被膜の基材に対するレベリング性が改善されることを見出した。

このレベリング性改善効果は、樹脂基材、特にアクリル樹脂、セルロース系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリオレフィンに対して高く、なかでもポリエチレンテレフタレート基材に対して特に顕著である。

添加する含フッ素系アルコールとしては、沸点が50℃以上、好ましくは80℃以上のもので、含フッ素不飽和化合物(a)や硬化剤(c)などを溶解させるものであればよい。

たとえば、



などが好ましい具体例である。

含フッ素系アルコールは、そのみで溶剤として用いても良いが、前述のケトン系溶剤、酢酸エステル系溶剤、非フッ素系アルコール溶剤、芳香族系溶剤などの汎用溶剤に加えて用いても効果的である。

混合して用いる場合の添加量は、溶剤全体に対して1重量%以上、好ましくは5重量%以上、より好ましくは10重量%以上であり、特に10～

30重量%添加するのが好ましい。

本発明のコーティング用含フッ素樹脂組成物における溶剤（d）の含有量としては、溶解させる固形分の種類、硬化剤の使用の有無や使用割合、塗布する基材の種類や目標とする膜厚などによって適宜選択されるが、組成物中の全固形分濃度が0.1～7.0重量%、好ましくは1～50重量%となるように配合するのが好ましい。

本発明の組成物は、前述の化合物のほかに、必要に応じて種々の添加剤を配合してもよい。

そうした添加剤としては、たとえばレベリング剤、粘度調整剤、光安定剤、水分吸収剤、顔料、染料、補強剤などがあげられる。

また、本発明の組成物は、硬化物の硬度を高める目的で無機化合物の微粒子を配合することもできる。

無機化合物微粒子としては特に限定されないが、屈折率が1.5以下の化合物が好ましい。具体的にはフッ化マグネシウム（屈折率1.38）、酸化珪素（屈折率1.46）、フッ化アルミニウム（屈折率1.33～1.39）、フッ化カルシウム（屈折率1.44）、フッ化リチウム（屈折率1.36～1.37）、フッ化ナトリウム（屈折率1.32～1.34）、フッ化トリウム（屈折率1.45～1.50）などの微粒子が望ましい。微粒子の粒径については、低屈折率材料の透明性を確保するために可視光の波長に比べて十分に小さいことが望ましい。具体的には100nm以下、特に50nm以下が好ましい。

無機化合物微粒子を使用する際は、組成物中での分散安定性、低屈折率材料中での密着性などを低下させないために、予め有機分散媒中に分散した有機ゾルの形態で使用するのが望ましい。さらに、組成物中において、無機化合物微粒子の分散安定性、低屈折率材料中での密着性などを向上させるために、予め無機微粒子化合物の表面を各種カップリング剤などを用

いて修飾することができる。各種カップリング剤としては、たとえば有機置換された珪素化合物；アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、アンチモンまたはこれらの混合物などの金属アルコキシド；有機酸の塩；配位性化合物と結合した配位化合物などがあげられる。

塗装法としては、膜厚をコントロールできるのであれば公知の塗装法を採用することができる。

たとえば、ロールコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法、フローコート法、バーコート法、スプレーコート法、ダイコート法、スピンコート法、ディップコート法などが採用でき、基材の種類、形状、生産性、膜厚のコントロール性などを考慮して選択できる。

本発明の含フッ素不飽和化合物（a）と活性エネルギー線硬化開始剤（b）および／または硬化剤（c）からなる光重合（硬化）性組成物、および上記の方法などで本発明のコーティング用含フッ素樹脂組成物を基材に塗布したのち乾燥により得られる被膜は、紫外線、電子線または放射線などの活性エネルギー線を照射することによって光硬化させることができる。

活性エネルギー線の照射量は、例えば高圧水銀灯による紫外線照射の場合、 $100\text{ mJ/cm}^2\text{U}$ 以上、好ましくは $500\text{ mJ/cm}^2\text{U}$ 、より好ましくは $1000\text{ mJ/cm}^2\text{U}$ である。

硬化すると本発明の含フッ素不飽和化合物（a）や硬化剤（c）の炭素－炭素二重結合が分子間で重合し、ポリマー中の炭素－炭素二重結合が減少または消失する。その結果、膜硬度が高くなり、機械的強度が向上したり、耐摩耗性、耐擦傷性が向上したり、さらには硬化前には溶解していた溶剤に対して不溶となるだけでなく、他の数多くの種類の溶剤に対して不溶となる。

光照射後においても、含フッ素不飽和化合物（a）の優れた撥水性と防汚性を付与でき、光照射によってその効果の耐久性が向上するものである。

すなわち本発明は、かくして光硬化して得られる硬化被膜にも関する。

また、得られた光硬化被膜で基材（e）上を被覆してなる積層体にも関する。基材（e）としては、前記のとおり、アクリル系樹脂、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィン、トリアセチルセルロースまたはガラスなどが好ましくあげられる。

本発明はさらに、目的としても前述しているとおり、反射防止効果、耐擦傷性、耐摩耗性、防汚性が改善された反射防止用の被膜、およびそのような反射防止膜で基材が被覆された積層体を用いてなる反射防止物品、たとえば各種の大型または携帯用の表示機器などにも関する。

つぎに実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

実施例 1（含フッ素不飽和化合物 $n \approx 20$ の合成）

還流冷却器、温度計、攪拌装置、滴下漏斗を備えた 500 ml 四ツ口フラスコに、平均分子量 3686 のパーフルオロポリエーテルアルコール：
$$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$$

($n \approx 20$)

を 18.4 g、トリエチルアミンを 1.1 g、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロメタキシレン 125 g を仕込み 5℃以下に氷冷した。

窒素気流下、攪拌を行ないながら、さらに α -フルオロアクリル酸フルオリド：

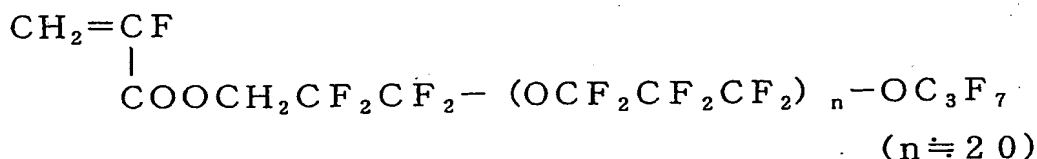


の 0.84 g を 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロメタキシレン 5 ml に溶解したものを約 10 分間かけて滴下した。滴下終了後、室温まで温度を上げさらに、4 時間攪拌を継続した。

反応後のエーテル溶液を分液漏斗に入れ、水洗、2% 塩酸水洗浄、5% NaCl 水洗浄、さらに水洗をくり返したのち、無水硫酸マグネシウムで

乾燥し、ついで溶液を濾過により分離した。ろ液からエバポレータによって溶媒を溜去したのち、さらに70℃に加熱しながら真空に引いた状態で6時間乾燥させ、粘度の高い無色透明な液体16.9gを得た。

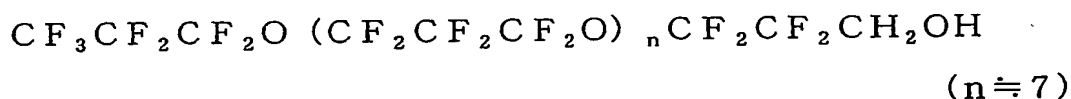
得られた生成物を¹H-NMR分析、¹⁹F-NMR分析およびIR分析により調べたところ、



であった。

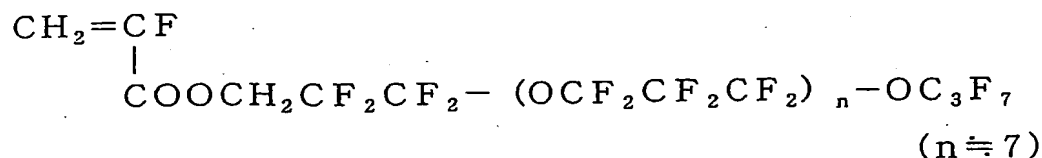
実施例2 (含フッ素不飽和化合物n≒7の合成)

実施例1において平均分子量3686のパーフルオロポリエーテルアルコールにかえて、平均分子量1460のパーフルオロポリエーテルアルコール：



7.3gを用いた以外は実施例1と同様にして、α-フルオロアクリル酸フルオリドとの反応、単離操作を行った。粘度の高い無色透明な液体6.7gを得た。

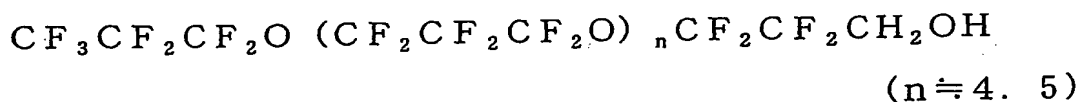
得られた生成物を¹H-NMR分析、¹⁹F-NMR分析およびIR分析により調べたところ、



であった。

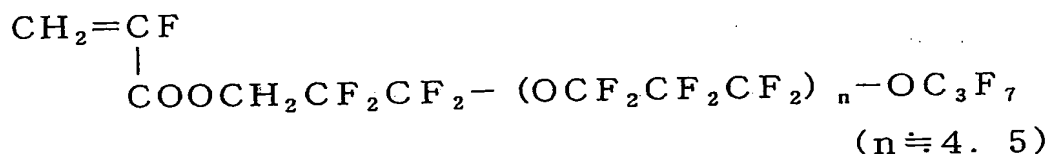
合成例1 (含フッ素不飽和化合物n≒4.5の合成)

実施例 1 において平均分子量 3686 のパーフルオロポリエーテルアルコールにかえて、平均分子量 1063 のパーフルオロポリエーテルアルコール：



5. 3 g を用いた以外は実施例 1 と同様にして、 α -フルオロアクリル酸フルオライドとの反応、単離操作を行った。粘度の高い無色透明な液体 4.8 g を得た。

得られた生成物を ^1H -NMR 分析、 ^{19}F -NMR 分析および IR 分析により調べたところ、



であった。

実施例 3 (含フッ素不飽和化合物 $n \doteq 20$ の単独重合)

攪拌装置、還流冷却器、温度計を備えた 300 ml のガラス製四つ口フラスコに実施例 1 で得た含フッ素不飽和化合物 ($n \doteq 20$) を 14.7 g、ヘキサフルオロメタキシレン 80 g と 2, 2-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 65 mg およびメルカプト酢酸イソオクチル 40 mg を入れた後、フラスコ内を窒素置換した。70℃、30 分攪拌を行った後、攪拌を止め静置したところ、ゲル状固体が沈降した。このゲル状固体を取りだし、ポリエチレンのメッシュを用いて圧搾ろ過した。得られた固体をヘキサフルオロメタキシレン 200 ml に加え、加熱 (還流条件) 洗浄を行い、静置冷却後の析出したポリマーを再び圧搾ろ過を行い取り出した。その後、150℃で 5 時間真空乾燥し、半透明の生ゴム状固体 6.2 g を得た。得られた固体を IR 分析を行い炭素-炭素二重結合が消失したことを

確認した。

実施例 4 (含フッ素不飽和化合物 $n \approx 7$ の単独重合)

実施例 3 と同様のフラスコに実施例 2 で得た含フッ素不飽和化合物 ($n \approx 7$) 19 g、ヘキサフルオロメタキシレン 80 g、AIBN 18 mg およびメルカプト酢酸イソオクチル 46 mg を用いて 65℃ で 2.5 時間反応させた以外は、実施例 3 と同様にして、重合反応、ポリマーの洗浄、乾燥を行い半透明の生ゴム状固体 12.7 g を得た。 ^{19}F -NMR 分析および IR 分析により調べたところ含フッ素不飽和化合物 ($n \approx 7$) の単独重合体であった。

合成例 2 (含フッ素不飽和化合物 $n \approx 4.5$ の単独重合)

実施例 3 と同様のフラスコに合成例 1 で得た含フッ素不飽和化合物 ($n \approx 4.5$) の 12 g、ヘキサフルオロメタキシレン 80 g、AIBN 18 mg およびメルカプト酢酸イソオクチル 27 mg を用いて 60℃ で 7 時間反応させた以外は、実施例 3 と同様にして、重合反応、ポリマーの洗浄、乾燥を行い半透明のゴム状固体 12.7 g を得た。 ^1H -NMR 分析、 ^{19}F -NMR 分析および IR 分析により調べたところ含フッ素不飽和化合物 ($n \approx 4.5$) の単独重合体であった。

合成例 3 (αF -アクリレートの単独重合)

攪拌装置、還流冷却器、温度計を備えたガラス製 200 ml 四つ口フラスコに、ヘキサフルオロイソプロピル αF -アクリレート (HFIP- αF アクリレート) 10 g、酢酸エチル 20 g、AIBN の 11 mg およびメルカプト酢酸イソオクチル 54 mg を入れ、窒素気流下、60℃ で 2.5 時間攪拌した。その後、反応溶液をヘキサン 800 ml 中に注ぎポリマーを析出させ、えられたポリマーを 50℃ で 15 時間真空乾燥させ、白色固体 8.3 g を得た。NMR および IR 分析によって、生成物がヘキサフルオロイソプロピル αF -アクリレートの単独重合体であることを確認し

た。

実施例 5～6 および比較例 1～2（含フッ素不飽和化合物の単独重合体の物性測定）

実施例 3 および実施例 4 で得た含フッ素不飽和化合物の単独重合体（それぞれ実施例 5 および実施例 6 に対応）、ならびに合成例 2 および合成例 3 で得た含フッ素ポリマー（それぞれ比較例 1 および比較例 2 に対応）を用いてそれぞれ以下に記載の方法でフィルムを作製し、得られたフィルムを用いて屈折率および表面特性を以下に記載の方法で測定した。結果を表 1 に示す。

（1）フィルムの作製方法

ポリマーを金型に入れ、ヒートプレス装置を用いて 170℃で圧縮成形を行ない、膜厚約 500 μm のフィルムを作製する。

（2）屈折率（ n_D ）の測定

上記（1）で作製したフィルムについて、アッペ屈折計を用いて 25℃で波長 590 nm の光について測定する。

（3）表面特性の測定

①接触角

接触角計を用いて純水および n -ヘキサデカンの 3 μl の液量での接触角を測定する。

②転落角

ガラス試験板にフィルムを置き、フィルム上に純水の 15 μl の液滴を形成し、試験台ごと傾けていき、液滴が下方へ動き出したときに、試料台が水平面となす角度を転落角とする。 n -ヘキサデカンの 3 μl の液滴についても同様にして転落角を測定する。

表 1

		実施例		比較例	
		5	6	1	2
含フッ素ポリマー		実施例 3	実施例 4	合成例 2	合成例 3
- (CF ₂ CF ₂ CF ₂ O) - の繰返し単位の数 (n)		20	7	4.5	—
屈折率		1.301	1.323	1.430	1.355
接触角(度)	純水	121	121	116	70
	n-ヘキサデカン	67	56.6	67	47
転落角(度)	純水	40	60	転落せず	転落せず
	n-ヘキサデカン	18	45	60	70

実施例 7 (含フッ素不飽和化合物 $n \approx 20$ と α F-アクリレートとの共重合)

実施例 3 と同様のフラスコに実施例 1 で得た含フッ素不飽和化合物 ($n \approx 20$) の 2.44 g、ヘキサフルオロイソプロピル α -フルオロアクリレート (HFIP- α Fアクリレート) の 7.56 g、ヘキサフルオロメタキシレン 40 g、AIBN 106 mg およびメルカプト酢酸イソオクチル 65.4 mg を入れた後、フラスコ内を窒素置換した。窒素気流下、60℃で 2.5 時間攪拌した後、HCFC 225 を 150 ml 加え溶解させた。この溶液を 500 ml のヘキサン中へ注ぎ、ポリマーを析出させた。このポリマーを取り出しパーフルオロヘキサン 50 g とともに 200 ml のビーカーへ入れ 30 分間攪拌、静置した。析出するゲル状のポリマーを取りだし 80℃で 10 時間真空乾燥し、白色固体 6.2 g を得た。¹⁹F-NMR 分析および IR 分析により含フッ素不飽和化合物 ($n \approx 20$) : HFIP- α Fアクリレート = 2 : 98 モル% の共重合体であった。DSC 分析により主鎖骨格に由来するガラス転移温度が 92℃に観察された。

実施例 8 (含フッ素不飽和化合物 $n \approx 20$ と α F-アクリレートとの共重

合)

実施例7において含フッ素不飽和化合物 ($n \approx 2.0$) 3.4 g、ヘキサフルオロイソプロピル α -フルオロアクリレート (HFIP- α Fアクリレート) の4.3 g、AIBN 124 mg およびメルカプト酢酸イソオクチル 77 mg を用いて、65℃で4.5時間反応させた以外は、実施例7と同様にして、重合反応、ポリマーの洗浄、乾燥を行い白色固体 5.6 g を得た。 ^{19}F -NMR分析およびIR分析により含フッ素不飽和化合物 ($n \approx 2.0$) : HFIP- α Fアクリレート = 4.5 : 95.5 モル% の共重合体であった。DSC分析により主鎖骨格に由来するガラス転移温度が88℃に観察された。

実施例9 (含フッ素不飽和化合物 $n \approx 2.0$ と α F-アクリレートとの共重合)

実施例7において含フッ素不飽和化合物 ($n \approx 2.0$) 6.8 g、ヘキサフルオロイソプロピル α -フルオロアクリレート (HFIP- α Fアクリレート) の1.3 g、AIBN 120 mg およびメルカプト酢酸イソオクチル 70 mg を用いて、65℃で6.5時間反応させた以外は、実施例7と同様にして、重合反応、ポリマーの洗浄、乾燥を行い白色固体 3.5 g を得た。 ^{19}F -NMR分析およびIR分析により含フッ素不飽和化合物 ($n \approx 2.0$) : HFIP- α Fアクリレート = 27.1 : 72.9 モル% の共重合体であった。

実施例10 (含フッ素不飽和化合物 $n \approx 7$ と α F-アクリレートとの共重合)

実施例7において含フッ素不飽和化合物 ($n \approx 2.0$) にかえて含フッ素不飽和化合物 ($n \approx 7$) の6.8 g、ヘキサフルオロイソプロピル α -フルオロアクリレート (HFIP- α Fアクリレート) の3.2 g、AIBN 60 mg およびメルカプト酢酸イソオクチル 36 mg を用いて、65℃

で6時間反応させた以外は、実施例7と同様にして、重合反応、ポリマーの洗浄、乾燥を行い白色固体4.8gを得た。 ^{19}F -NMR分析およびIR分析により含フッ素不飽和化合物 ($n \approx 7$) : HFIP- α Fアクリレート = 29.3 : 70.7モル%の共重合体であった。

実施例11～15および比較例3～4 (含フッ素不飽和化合物の共重合体の物性測定)

実施例7～10および実施例4で得た含フッ素不飽和化合物の単独重合体 (それぞれ実施例11～14および実施例15に対応)、ならびに合成例2および合成例3で得た含フッ素ポリマー (それぞれ比較例3および比較例4に対応) を用いてそれぞれ以下に記載の方法でフィルムを作製し、得られたフィルムを用いて屈折率、表面特性および気体 (酸素ガスおよび窒素ガス) 透過性を以下に記載の方法で測定した。結果を表2に示す。

(1) フィルムの作製

実施例5と同様にして作製した。

(2) 屈折率 (n_D) の測定

実施例5と同様にして測定した。

(3) 表面特性 (接触角および転落角) の測定

実施例5と同様にして測定した。

(4) 気体 (酸素ガスおよび窒素ガス) 透過性の測定

酸素および窒素の透過量の測定は、図1に概略ブロック図として示す加圧式ガス透過測定機 (日本分光 (株) 製の Gasperm-100) を用いて行なった。測定は酸素および窒素の単一ガスを用い、加圧側に0.02～0.2 MPa・Gの圧力をかけ、透過側は大気圧で行なった。なおこの装置では、測定器が透過したガスの量を連続的に観測することにより、時間当りの気体の透過量が得られる。測定試料は上記の方法で作製したフィルムを直径5 cmの円形にカットしたサンプルフィルム1をサンプルセ

ル2に入れ、加圧側圧力調整シリンジ3により圧力が調整された酸素ガスおよび窒素ガスをサンプルフィルム1に当て、それぞれのガスについて単位時間あたりの透過量を透過量測定シリンジ4により測定する。得られた単位時間あたりの気体の透過量、透過側の圧力、試料の測定面積、膜圧および、加圧側の圧力の実測値を用いて、下記式より酸素ガスおよび窒素ガスの透過係数(K)を算出する。また、ガス透過性の選択性を評価するため、選択率(α)を酸素ガス透過係数(K_{O_2}) / 窒素ガス透過係数(K_{N_2})として示す。

$$\text{単位時間あたりの透過量} = \frac{K (\text{透過係数}) \times \text{圧力} \times \text{膜の面積}}{\text{膜厚}}$$

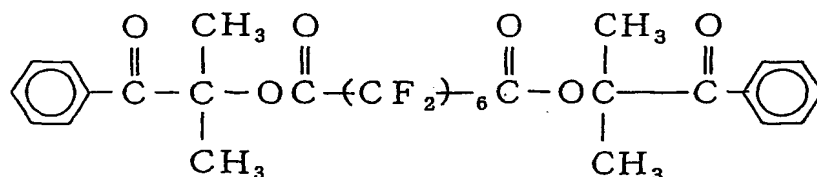
表 2

	実施例							比較例	
	11	12	13	14	15	3	4		
含フッ素ポリマー	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 4	合成例 2	合成例 3		
含フッ素不飽和化合物/HFIP- α Fアクリレート組成比 (モル%)	2/98	4.5/95.5	27.1/72.1	29.3/70.3	100/0	100/0	100/0		
— (CF ₂ CF ₂ CF ₂ O) — の 繰返し単位の数 (n)	20	20	20	7	7	4.5	—		
屈折率	1.347	1.337	1.305	1.332	1.323	1.430	1.355		
接触角 (度)	107	111	114	112	121	116	92		
純水	65	66	66	52	56.5	67	47		
n-ヘキサデカン	60	50	40	60	60	転落せず	転落せず		
転落角 (度)	20	20	18	50	45	60	70		
n-ヘキサデカン	62	100	267	159	200	165	29		
透過係数 (Barrier*)	24.2	45.7	224.4	76.1	109.9	92.2	9.8		
窒素ガス (KN ₂)	2.56	2.19	1.91	2.09	1.82	1.79	2.96		
選択率 (α)									

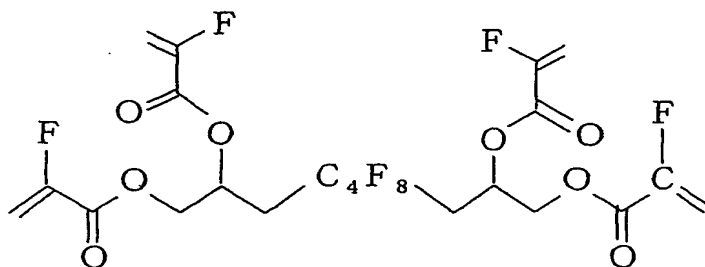
Barrer : $\times 10^{10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg} \cdot \text{sec}$

実施例 16

実施例 1 で得た含フッ素不飽和化合物 ($n \approx 20$) (a) の 0.2 g と
活性エネルギー線開始剤 (b) として式 (b) :



の化合物の 0.2 g、硬化剤 (c) として式 (c) :



のテトラアクリレートの 1.8 g を溶剤 (d) としての HCFCl-225
の 200 g に混合し、均一なコーティング用組成物を調製した。

得られたコーティング用組成物中に、基材として片面ハードコート処理
が施されたアクリル板 (三菱レーヨン (株) 製の MR-100) を 10 秒
間浸し、室温にて引き上げ速度 10 mm/sec でディップコートし、室温
にて風乾した。

ついで、高圧水銀灯を用いて室温にて 1500 mJ/cm² U の照射強
度で紫外線を照射し、被膜を硬化させた。

得られた硬化被膜について、鉛筆硬度および表面特性 (接触角と転落角
) を測定した。結果を表 3 に示す。

(鉛筆硬度)

JIS K5400 に準じて測定する。

(接触角)

実施例 5 に記載した方法により、上記アクリル板について測定する。

(転落角)

実施例 5 に記載した方法により、上記アクリル板について測定する。

(指紋付着性)

上記アクリル板の塗布面に指を押し付け、指紋の付きやすさを目視で判定する。評価は、つぎの基準とする。

○：指紋が付きにくい、付いても指紋が目立たない。

△：指紋の付着が少ないが、その指紋は充分に確認できる。

×：未処理のアクリル板と同程度に明確に指紋が付着する。

(指紋拭取り性)

上記の指紋付着性試験後、付着した指紋をキムワイプ（十條キンバリー（株）製）で 1 往復拭き取り、付着した指紋の拭取りやすさを目視で判定する。評価はつぎの基準とする。

○：指紋を完全に拭き取ることができる。

△：指紋の拭取り跡が残る。

×：指紋の拭取り跡が拡がり、除去することが困難である。

比較例 5

実施例 16 において、含フッ素不飽和化合物（ $n \approx 20$ ）を用いなかったほかは同様にしてコーティング用組成物を調製し、コーティングし、硬化させたものについて、実施例 16 と同様にして各種物性を測定した。結果を表 3 に示す。

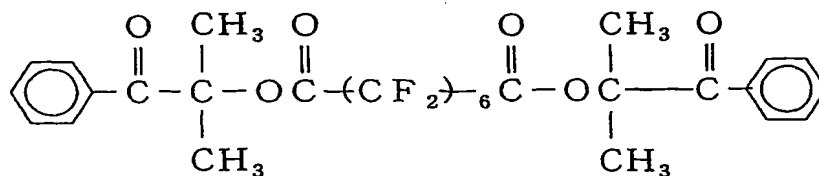
比較例 6

実施例 16 において、含フッ素不飽和化合物（ $n \approx 20$ ）に代えて合成例 1 で得た含フッ素不飽和化合物（ $n \approx 4, 5$ ）を用いたほかは同様にしてコーティング用組成物を調製し、コーティングし、硬化させたものについて、実施例 16 と同様にして各種物性を測定した。結果を表 3 に示す。

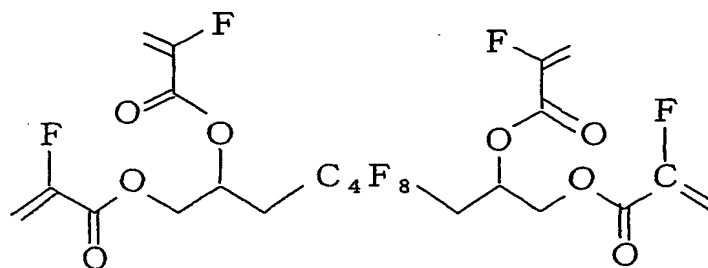
表 3

		実施例 1 6	比較例 5	比較例 6
コーティング用組成物				
(a) 含フッ素不飽和化合物		実施例 1	—	合成例 1
— (CF ₂ CF ₂ CF ₂ O) — の繰返し単位の数 (n)		約20	—	約4.5
(b) 活性エネルギー線開始剤		式 (b)	式 (b)	式 (b)
(c) 硬化剤		式 (c)	式 (c)	式 (c)
(d) 溶剤		HCFC-225	HCFC-225	HCFC-225
鉛筆硬度		5H	7H	6H
接触角(度)	純水	113	90	101
	n-ヘキサデカン	64	22	60
転落角(度)	純水	35	転落せず	72
	n-ヘキサデカン	11	40	34
指紋付着性		○	△	×
指紋拭取り性		○	△	×

式 (b) :



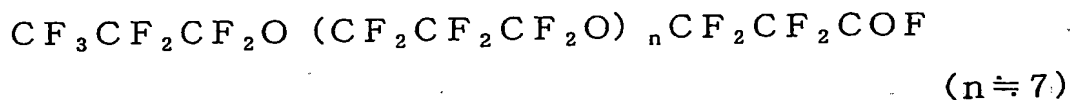
式 (c)



実施例 17 (含フッ素不飽和化合物 n = 7 の合成)

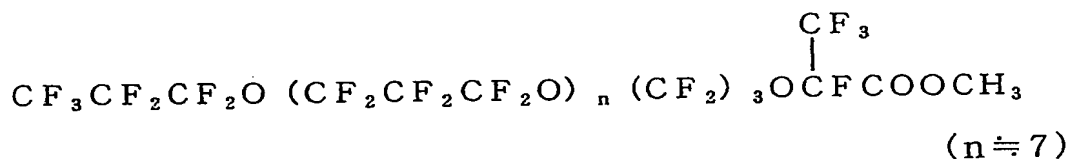
ドライアイス冷却器、温度計、攪拌機を備えた 1 リットル四つ口フラスコ

コに、フッ化セシウム 7.7 g、テトラグライム 50 ml、平均分子量 1476 のパーフルオロポリエーテル化合物：

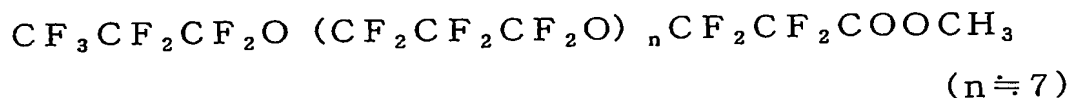


の 295 g を仕込み、攪拌下にフラスコ内の温度を 10℃ に保ちながら、ポンベからヘキサフルオロプロピレンオキサイドをドライアイス冷却器で還流する速度で加え、反応を行なった。反応開始から 8 時間後、ヘキサフルオロプロピレンオキサイドの添加を止め、氷水で冷却しながらメタノール 50 ml を加え、数回水洗した。

得られた反応混合物を ^{19}F -NMR および ^1H -NMR により調べたところ、



と

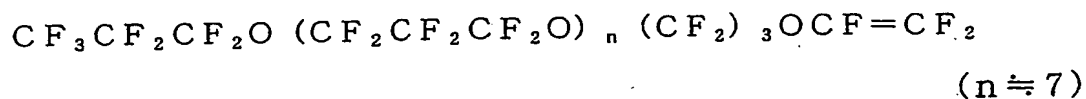


との 85/15 モル% の混合物であった。

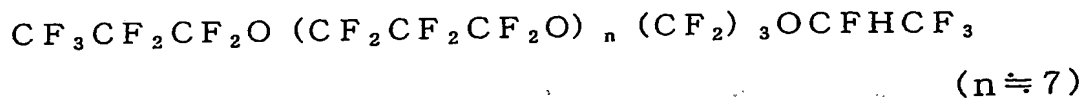
続いて上記メチルエステルを 1 リットルフラスコに入れ、フェノールフタレインを pH 指示薬として 5 重量% NaOH/メタノール溶液を用いてケン化反応を行なった。減圧下でメタノールを留去し、恒量になるまで真空乾燥し、固形物を得た。

500 ml フラスコに上記固形物を入れ、窒素ガスを流通させながら 150~240℃ にて加熱した後、水洗を繰り返したところ、無色透明な粘ちょうな液体が得られた (得量 150 g)。

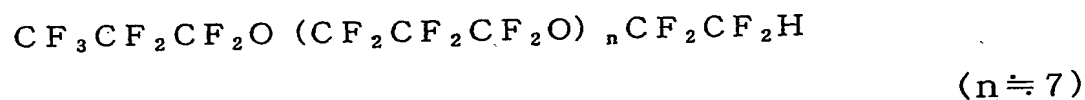
この液体を ^{19}F -NMR および ^1H -NMR により調べたところ、



と



と



との 82/11/7 モル% の混合物であった。

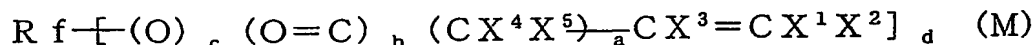
産業上の利用可能性

本発明によれば、光重合（光硬化）によって被膜に高硬度化を実現することができる含フッ素不飽和化合物、それを含む光重合性組成物を提供することができる。

さらに、防汚性能を維持しながら、反射防止効果が付与および耐擦傷性・耐摩耗性が改善された反射防止膜とそのような反射防止膜が被覆された反射防止物品を提供することができる。

請求の範囲

1. 一般式 (M) :



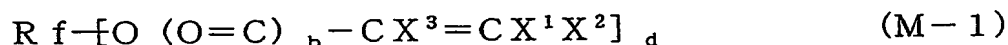
(式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なり、HまたはF； X^3 はH、F、 CH_3 または CF_3 ； X^4 および X^5 は同じかまたは異なり、H、F、または CF_3 ；a、b、及びcは同じかまたは異なり0または1；dは1～4の整数；Rfは炭素数18～200のエーテル結合を含む含フッ素アルキル基)であって、

Rf基中に式(1)：



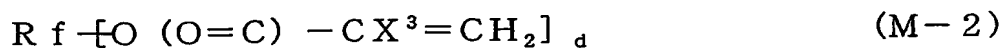
(式中、 X^6 はFまたはH)で示される繰り返し単位を6個以上有することを特徴とする含フッ素不飽和化合物。

2. 式 (M) が一般式 (M-1) :



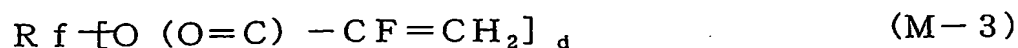
(式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、Rf、b、及びdは式(M)と同じ)である請求の範囲第1項記載の含フッ素不飽和化合物。

3. 式 (M-1) が一般式 (M-2) :



(式中、 X^3 およびRf、dは式(M)と同じ)である請求の範囲第2項記載の含フッ素不飽和化合物。

4. 式 (M-2) が一般式 (M-3) :



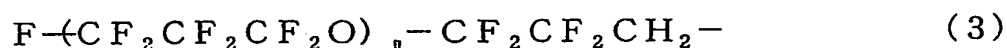
(式中、Rf、dは式(M)と同じ)である請求の範囲第3項記載の含フッ素不飽和化合物。

5. Rf基の末端に式(2) :



(式中、 n は6～66の整数)で示されるパーフルオロアルキル基を有することを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の含フッ素不飽和化合物。

6. R^f基が式(3) :



(式中、 n は6～66の整数)で示されるパーフルオロアルキル基および d が1である請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の含フッ素不飽和化合物。

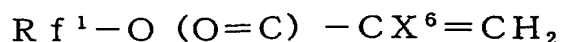
7. 式(4) :



(式中、構造単位Mは請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の含フッ素不飽和化合物において d が1である含フッ素単量体に由来する構造単位、構造単位Aは構造単位Mを構成する含フッ素単量体と共重合可能な単量体に由来する構造単位である。)で示され、構造単位Mを0.01～100モル%および単位構造Aを0～99.99モル%含み、平均重合度が5～10000の含フッ素重合体。

8. 構造単位Mが請求の範囲第3項～第6項のいずれかに記載の含フッ素不飽和化合物において d が1である含フッ素単量体に由来する構造単位である請求の範囲第7項記載の含フッ素重合体。

9. 構造単位Aが式(A) :



(式中、 X^6 はH、F、 CH_3 および CF_3 から選ばれるもの、 R^f は炭素数2～20のエーテル結合を含んでもよい含フッ素アルキル基)で示される単量体由来の構造単位であって、構造単位Mを0.01～99モル%および単位構造Aを1～99.99モル%含む請求の範囲第

8項記載の含フッ素重合体。

10. (a) 請求の範囲第1項～第6項記載の少なくとも1種の含フッ素不飽和化合物、および

(b) 活性エネルギー線開始剤

からなる光重合性組成物。

11. (a) 請求の範囲第1項～第6項記載の少なくとも1種の含フッ素不飽和化合物、

(b) 活性エネルギー線開始剤、および

(c) 硬化剤

からなる光重合性組成物。

12. (a) 請求の範囲第1項～第6項記載の少なくとも1種の含フッ素不飽和化合物が、含フッ素アクリレート化合物、含フッ素メタクリレート化合物および含フッ素 α -フルオロアクリレート化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第1項記載の光重合性組成物。

13. 硬化剤(c)が、エーテル結合を有していても良い含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有していても良い含フッ素アルキレン基を有する多価アルコールの2個以上のヒドロキシル基をアクリレート基に置き換えた多官能アクリレート、エーテル結合を有していても良い含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有していても良い含フッ素アルキレン基を有する多価アルコールの2個以上のヒドロキシル基をメタアクリレート基に置き換えた多官能メタアクリレートおよびエーテル結合を有していても良い含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有していても良い含フッ素アルキレン基を有する多価アルコールの2個以上のヒドロキシル基を α -フルオロアクリレート基に置き換えた多官能 α -フルオロアクリレートよりなる群から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲

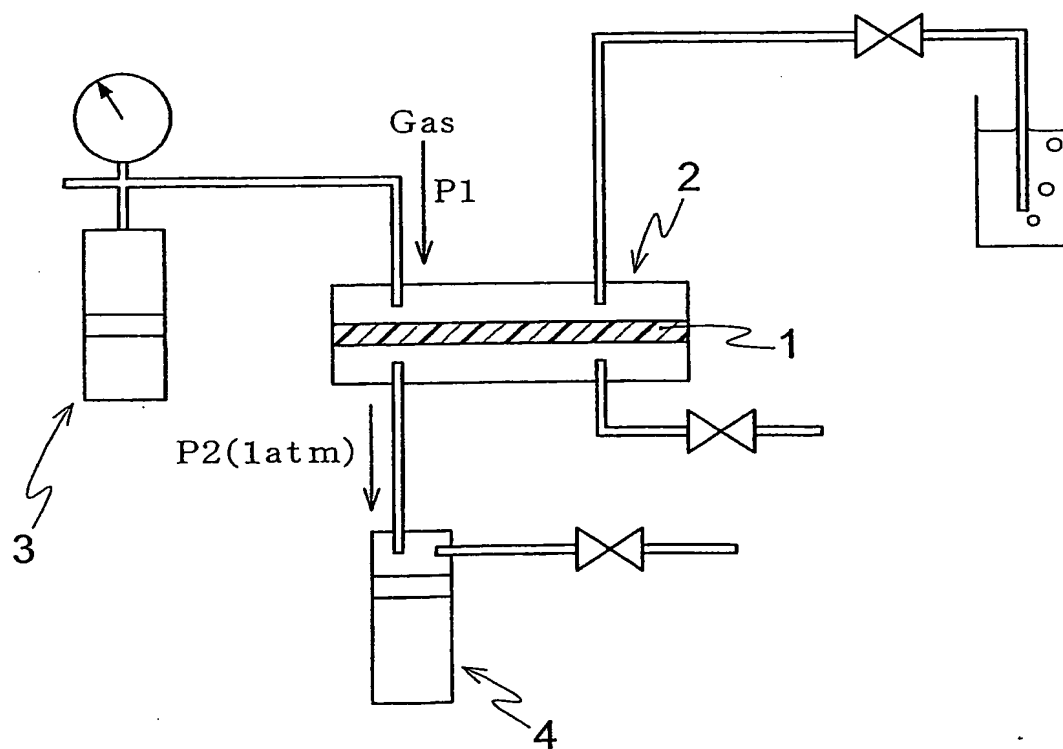
第 12 項記載の光重合性組成物。

14. 請求の範囲第 10 項～第 13 項のいずれかに記載の光重合性組成物を光硬化してえられる硬化物。
15. (a) 請求の範囲第 1 項～第 6 項記載の少なくとも 1 種の含フッ素不飽和化合物、
(b) 活性エネルギー線硬化開始剤、および
(d) 溶剤
からなるコーティング用組成物。
16. (a) 請求の範囲第 1 項～第 6 項記載の少なくとも 1 種の含フッ素不飽和化合物、
(b) 活性エネルギー線硬化開始剤、
(c) 硬化剤および
(d) 溶剤
からなるコーティング用組成物。
17. (a) 請求の範囲第 1 項～第 6 項記載の少なくとも 1 種の含フッ素不飽和化合物が、含フッ素アクリレート化合物、含フッ素メタクリレート化合物および含フッ素 α -フルオロアクリレート化合物よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求の範囲第 16 項記載のコーティング用組成物。
18. 硬化剤 (c) が、エーテル結合を有していても良い含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有していても良い含フッ素アルキレン基を有する多価アルコールの 2 個以上のヒドロキシル基をアクリレート基に置き換えた多官能アクリレート、エーテル結合を有していても良い含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有していても良い含フッ素アルキレン基を有する多価アルコールの 2 個以上のヒドロキシル基をメタアクリレート基に置き換えた多官能メタアクリレートおよびエーテル結合を有し

ていても良い含フッ素アルキル基またはエーテル結合を有していても良い含フッ素アルキレン基を有する多価アルコールの2個以上のヒドロキシル基を α -フルオロアクリレート基に置き換えた多官能 α -フルオロアクリレートよりなる群から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第17項記載のコーティング用組成物。

19. 請求の範囲第15項～第18項記載のコーティング用組成物を塗布して形成される被膜を光硬化して得られる硬化被膜。
20. 請求の範囲第19項記載の硬化被膜を基材(e)上に被覆してなる積層体。
21. 基材(e)の材質が、アクリル系樹脂、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィン、トリアセチルセルロースおよびガラスよりなる群から選ばれた1種である請求の範囲第20項記載の積層体。
22. 請求の範囲第20項または第21項記載の積層体を用いてなる反射防止物品。

FIG. 1



特許協力条約に基づく国際出願願書

原本（出願用） - 印刷日時 2002年09月09日（09.09.2002）月曜日 15時50分09秒

VIII-5-I	不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て（規則4.17(v)及び51の2.1(a)(v)）	本国際出願に関し、 ダイキン工業株式会社は、 本国際出願の請求項に記載された対象が以下のように開示されたことを申し立てる。
VIII-5-I (i)	開示の種類	刊行物
VIII-5-I (ii)	開示の日付:	2001年08月28日 (28.08.2001)
VIII-5-I (iii)	開示の名称:	高分子学会予稿集 50巻9号 1775~1776頁
VIII-5-I (iv)	開示の場所:	
VIII-5-I (v)	本申立ては、次の指定国のためになされたものである。:	すべての指定国

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09215

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G65/332, C08F20/28, C08F290/06, C08F229/02, C09D4/00,
C09D127/12, C07C69/653

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G65/332, C08F20/28, C08F290/06, C08F299/02-299/08,
C09D4/00-4/06, C09D127/12-127/20, C07C69/653

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 08-048935 A (NOF Corp.), 20 February, 1996 (20.02.96), Claims; Par. Nos. [0026], [0029] (Family: none)	1-22
A	JP 63-301268 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 December, 1988 (08.12.88), Claims (Family: none)	1-22
A	JP 11-080312 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 March, 1999 (26.03.99), Claims; Par. Nos. [0005], [0019] (Family: none)	1-22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 October, 2002 (16.10.02)

Date of mailing of the international search report
29 October, 2002 (29.10.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09215

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 08-048935 A (NOF Corp.), 20 February, 1996 (20.02.96), Claims; Par. Nos. [0026], [0029] (Family: none)	1-22
P, A	JP 2002-069037 A (Nippon Mektron, Ltd.), 08 March, 2002 (08.03.02), Claims; Par. Nos. [0015] to [0016] (Family: none)	1-22
A	JP 09-104655 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 22 April, 1997 (22.04.97), Claims (Family: none)	1-22
A	EP 079590 A (Daikin Kogyo Co., Ltd.), 25 May, 1983 (25.05.83), Claims; page 1 & JP 58-083011 A Claims	1-22

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08G 65/332、C08F 20/28、C08F290/06、 C08F299/02、C09D 4/00、C09D127/12、C07C 69/653		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08G 65/332、C08F 20/28、C08F290/06、 C08F299/02-299/08、C09D 4/00-4/06、 C09D127/12-127/20、C07C 69/653		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 08-048935 A (日本油脂株式会社) 1996. 0 2. 20 特許請求の範囲、【0026】、【0029】 (ファミ リーなし)	1-22
A	JP 63-301268 A (旭硝子株式会社) 1988. 1 2. 08 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-22
A	JP 11-080312 A (松下電器産業株式会社) 199 9. 03. 26 特許請求の範囲、【0005】、【0019】 (ファミリーなし)	1-22
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 16. 10. 02	国際調査報告の発送日 29.10.02	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 藤本 保 電話番号 03-3581-1101 内線 3455 <div style="text-align: right;">4 J 2940</div>	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 08-048935 A (日本油脂株式会社) 1996. 02. 20 特許請求の範囲、【0026】、【0029】 (ファミリーなし)	1-22
PA	JP 2002-069037 A (日本メクトロン株式会社) 2002. 03. 08 特許請求の範囲、【0015】 - 【0016】 (ファミリーなし)	1-22
A	JP 09-104655 A (住友電気工業株式会社) 1997. 04. 22 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-22
A	EP 079590 A (Daikin Kogyo Co., Ltd.) 1983. 05. 25 claim、第1頁 & JP 58-083011 A 特許請求の範囲	1-22